

SÉRIE A : N° 354

N° D'ORDRE

1020

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri VITTENET

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON.

PRÉPARATEUR DE CHIMIE ORGANIQUE ET TOXICOLOGIE A L'UNIVERSITÉ DE LYON.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBIMIDES ET DES CARBAMIDES AROMATIQUES SIMPLES ET SUBSTITUÉES ET DE QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 mars devant la Commission d'examen.

MM. DITTE, *Président.*

PELLAT.
HALLER } *Examineurs.*

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1900

SÉRIE A : N° 354

N° D'ORDRE

1020

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri VITTENET

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON.

PRÉPARATEUR DE CHIMIE ORGANIQUE ET TOXICOLOGIE A L'UNIVERSITÉ DE LYON.

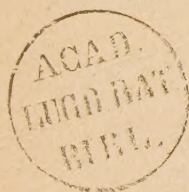
1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBIMIDES ET DES CARBAMIDES AROMATIQUES SIMPLES ET SUBSTITUÉES ET DE QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mars devant la Commission d'examen.

MM. DITTE. *Président.*

PELLAT.
HALLER } *Examineurs.*



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1900

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen.

M. DARBOUX (Gaston), professeur. . . Géométrie supérieure.

Professeur honoraire.

M. HERMITE (Ch.).

Professeurs.

MM. DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
TROOST	Chimie.
LIPPMANN	Physique.
HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
BOUTY.	Physique.
APPELL	Mécanique rationnelle.
DUCLAUX.	Chimie biologique.
BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
POINCARÉ (H.).	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
DELAGE (Yves)	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
BONNIER (Gaston). . . .	Botanique
DASTRE	Physiologie.
DITTE	Chimie.
MUNIER-CHALMAS	Géologie.
GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
WOLF	Astronomie physique.
KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN	Géographie physique.
GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
PELLAT	Physique.
HALLER	Chimie organique.

Professeurs-adjoints.

MM. PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
RIBAN	Chimie analytique.
RAFFY.	Analyse et Mécanique.

Secrétaire.

M. FOUSSEREAU.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CAZENEUVE

Hommage affectueux et reconnaissant.

ERRATA

Page 14, ligne 2;

au lieu de : carbimide, *lire* : carbamide.

Page 40, ligne 24;

au lieu de : chloranilines, *lire* : chlorophénylcarbimides.

Page 62, ligne 17;

au lieu de : o^{gr}1617, *lire* : o^{gr}1671.

Page 86, ligne 1^{re};

au lieu de : $\text{CO} \begin{matrix} \langle \text{AzH}_{(1)} \dots \\ \text{HzH}_{(1)} \dots \end{matrix}$ *lire* : $\text{CO} \begin{matrix} \langle \text{AzH}_{(1)} \dots \\ \text{AzH}_{(1)} \dots \end{matrix}$

Page 90, ligne 10;

au lieu de : $\begin{matrix} \langle \text{AzH}_{(1)} \dots \\ \text{AzH}_{(1)} \dots \end{matrix}$ *lire* : $\text{CO} \begin{matrix} \langle \text{AzH}_{(1)} \dots \\ \text{AzH}_{(1)} \dots \end{matrix}$

Page 112, dernière ligne du tableau;

au lieu de : $b^1 b^{1/3} b^{1/2}, b^1 b^{1/3} b^{1/2} (212)(\bar{2}12);$
lire ; idem $(\bar{2}12)(\bar{2}12).$



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CARBIMIDES ET DES CARBAMIDES AROMATIQUES SIMPLES ET SUBSTITUÉES Et de quelques-uns de leurs dérivés

INTRODUCTION

L'acide isocyanique est actuellement considéré comme l'imide de l'acide carbonique. Ses éthers, découverts par Wurtz, peuvent, dès lors, être envisagés comme des dérivés de la carbimide.

Dans la série aromatique, les carbimides n'ont pas été préparées par Wurtz. C'est Hofmann qui, le premier, isola la phénylcarbimide ou isocyanate de phényle, mais il ne parvint pas toutefois à la préparer avec des rendements satisfaisants.

De nombreuses expériences, en vue d'obtenir ce corps dans de meilleures conditions, furent alors tentées par différents chimistes ; mais aucune des méthodes s'appliquant avec avantage à la préparation de

la phénylcarbimide n'a pu jusqu'alors être utilisée, d'une façon générale et avec succès, à la préparation des carbimides aromatiques substituées.

Le nombre des éthers aromatiques de l'acide isocyanique, jusqu'ici connus, était par ce fait fort restreint. Grâce à l'emploi d'un procédé nouveau et général de préparation de ces corps, j'ai réussi à en obtenir facilement toute une série nouvelle, alors que la plupart d'entre eux avaient été l'objet de nombreuses et infructueuses recherches de la part de mes prédécesseurs.

La propriété intéressante que possèdent les carbimides de se combiner directement, soit avec les alcools, soit avec les amines, m'a conduit également à la préparation d'une série nouvelle d'uréthanes (éthers de l'acide carbamique) et d'urées (carbamides), substituées.

J'ai préparé également des carbamides nouvelles par deux autres procédés : par celui consistant à faire réagir, sous pression, l'amine aromatique sur l'oxychlorure de carbone en solution dans le toluène ; par celui, enfin, consistant à chauffer la base organique en présence des éthers phénoliques de l'acide carbonique, à haute température.

Ce dernier procédé, moins étudié, a été utilisé récemment par M. le professeur Cazeneuve.

Les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans ce mémoire, que j'ai divisé, pour la facilité de l'exposition, en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, j'étudierai successivement les différents modes de préparation et les propriétés des carbimides aromatiques qu'ils m'ont permis d'obtenir.

Dans le second chapitre, je décrirai les carbamates éthyliques que j'ai préparés par combinaison directe des carbimides précédentes avec l'alcool éthylique.

Dans le troisième chapitre, j'aborderai l'étude de quelques carbamides nouvelles avec quelques-uns de leurs dérivés.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera réservé à l'exposé d'un nouveau cas d'isomérisie dans la série *méta* des carbamides aromatiques dinitrées symétriques.

Ces recherches ont été entreprises sous la direction de M. le professeur Cazeneuve et réalisées dans son laboratoire de chimie organique à la Faculté de médecine de Lyon.

Cet excellent maître n'a cessé de me prodiguer ses conseils avec une bienveillance pour laquelle je suis heureux de lui adresser, dès le début de ce travail, l'hommage de ma profonde reconnaissance.

Je prie également M. Offret, professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Lyon, d'agréer mes affectueux remerciements pour l'accueil sympathique que j'ai toujours reçu dans son laboratoire.

Je dois à sa collaboration savante la partie cristallographique de ce mémoire.

Qu'il me soit permis de lui en témoigner toute ma gratitude.

CHAPITRE PREMIER

CARBIMIDES OU ÉTHERS ISOCYANIQUES DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Les carbimides ou éthers isocyaniques ont été découverts par Wurtz en 1848¹. Il les a préparés, dans la série grasse, par distillation sèche des sels de potassium des acides du type acide sulfovinique, en présence de l'isocyanate de potassium.

Cette méthode n'est pas applicable dans la série aromatique.

En 1849, Hofmann², le premier, décrit une méthode de préparation de la phénylcarbimide ; il la généralise un peu plus tard, en l'appliquant à l'obtention de quelques autres carbimides aromatiques simples. Cette méthode consiste à distiller les uréthanes éthyliques correspondantes en présence de l'anhydride phosphorique.

En 1884, Hentschel³ présente une méthode qui lui permet d'obtenir l'isocyanate de phényle en grande quantité et sans difficulté, en faisant réagir l'oxychlo-

¹ *Ann. Ch. Phys.* (3), t. LVII, p. 43.

² *Lieb. Ann. Ch.*, t. LXXIV, p. 33.

³ *D. ch. G.*, t. XVII, 1284.

rure de carbone gazeux sur la carbanilide ou mieux le chlorhydrate d'aniline, fondus.

En 1890, Kühn et Liebert¹ préparent la phénylcarbimide en oxydant la thiophénylcarbimide par l'oxyde rouge de mercure, sec.

En 1890 également, M. Riesenfeld² obtient la benzylcarbimide en faisant passer un courant d'oxychlorure de carbone, sec, sur le chlorhydrate de benzylamine ou sur la dibenzylcarbamide, fondus.

Presque en même temps, Gattermann³ publie une méthode de préparation de la phénylcarbimide et des tolylcarbimides, consistant à faire réagir l'isocyanate de potassium sur les sels des combinaisons diazoïques de l'aniline et des toluidines.

Un peu plus tard, en 1893, M. H. Richter⁴, dans le but de préparer les carbimides aromatiques substituées, essaye d'appliquer la méthode d'Hentschel aux anilines bromées et nitrées, et aux naphtylamines.

Ses tentatives n'aboutirent qu'à des insuccès.

Si parmi tous ces procédés certains ont pu donner des résultats assez satisfaisants pour quelques cas particuliers, aucun d'eux n'est une méthode générale de préparation de carbimides aromatiques substituées.

Les essais infructueux de tous mes prédécesseurs, en vue de la préparation de ces corps et plus particulièrement des carbimides nitrées, les ont amenés à dire dans les conclusions de leurs travaux (notamment

¹ *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1536.

² Inaugural-Dissertation, Rostock, 1890.

³ *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1218.

⁴ Inaugural-Dissertation, Bâle, 1893.

M. Richter) que les isocyanates de phényle nitrés ne leur paraissaient pas devoir exister à l'état pur¹.

Cette opinion se trouve, en effet, confirmée par ce fait que je n'ai trouvé, dans la littérature, aucune communication relative à la préparation de ces corps pourtant très intéressants.

Le but de ce travail est précisément de présenter un nouveau procédé, général et simple, pour préparer les carbimides aromatiques substituées.

Il est général : toute la série des carbimides aromatiques substituées qu'il m'a servi à préparer, avec de très bons rendements, le prouveront suffisamment.

Il est simple ; il consiste, en effet, à faire réagir l'oxychlorure de carbone, *en excès*, sur les amines aromatiques.

Mais examinons en détail les conditions de cette préparation.

PRÉPARATION DES CARBIMIDES AROMATIQUES

A cet effet, on dissout 5 grammes de la base aromatique dans 100 ou 150 cc. de benzène cristallisable, suivant sa solubilité, et on verse le mélange ainsi obtenu, peu à peu et en agitant, dans 50 grammes d'une solution d'oxychlorure de carbone dans le toluène, à 20 %. Il se forme immédiatement un précipité cristallin de chlorhydrate de la base, plus ou moins abondant suivant l'amine employée. On ajoute à nouveau 50 grammes de la solution d'oxychlorure de carbone, puis on chauffe le

¹ Das Nitrophénylcyanate scheint frei nicht existenzfähig zu sein.

tout, à une ébullition très modérée au réfrigérant ascendant, jusqu'à dissolution totale du précipité. Si au bout de 20 à 25 minutes ce point n'est pas atteint, on ajoute, à nouveau, 10 grammes environ de la solution d'oxychlorure de carbone, de façon à maintenir pendant tout le temps de la réaction un excès d'oxychlorure par rapport au chlorhydrate de la base. Lorsque la dissolution est complète, on renverse le réfrigérant et on distille dans le vide, au bain-marie, le mélange de benzène et de toluène, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Il reste alors dans le ballon un liquide brunâtre, possédant une odeur irritante, qui est la carbimide presque pure.

On la purifie, pour l'analyser, en la faisant cristalliser dans la ligroïne.

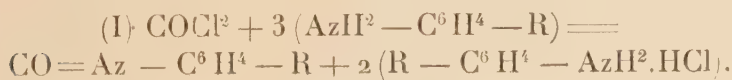
Si elle reste liquide, on la distille dans le vide.

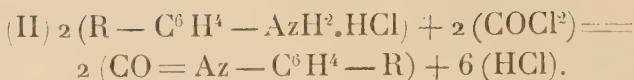
Si l'on a soin d'opérer comme je viens de l'indiquer, c'est-à-dire constamment en présence d'un excès d'oxychlorure de carbone, on n'a pas à craindre la formation de carbamide ; seule la carbimide prend naissance, et suivant le même processus dans tous les cas, savoir :

1^o Précipitation de deux molécules de chlorhydrate de la base employée, avec formation d'une molécule de carbimide correspondante ;

2^o Transformation de ce chlorhydrate en carbimide, sous l'influence prolongée de la chaleur, en présence d'un excès d'oxychlorure de carbone.

Ces réactions peuvent être traduites, d'une façon générale, par les deux équations suivantes :

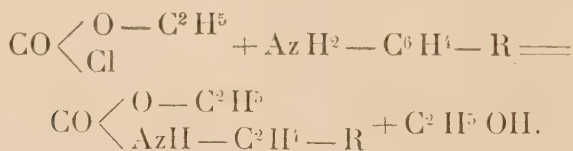




Afin qu'on puisse se rendre un compte exact de l'originalité de ce mode de préparation des carbimides aromatiques, je vais passer successivement en revue les divers procédés de mes devanciers, procédés qui ne sont applicables, je le répète, que dans des cas particuliers.

HISTORIQUE DES ANCIENS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DES CARBIMIDES AROMATIQUES

Méthode d'Hofmann.— C'est la première et la plus ancienne méthode de préparation des carbimides aromatiques. Elle consiste à distiller les uréthanes correspondantes en présence de l'anhydrite phosphorique. Ces uréthanes sont obtenues en faisant réagir les amines aromatiques sur le chloroformiate d'éthyle, d'après l'équation :



Enfin, le chloroformiate d'éthyle, à son tour, est préparé par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'alcool absolu, d'après l'équation :



Ce procédé est, comme on le voit, très indirect,

Méthode d'Hentschel. — Hentschel fait réagir l'oxychlorure de carbone directement sur le chlorhydrate de l'amine aromatique, sans passer par le chloroformiate d'éthyle ni par l'uréthane éthylique correspondant à la base.

Ce dernier procédé semble donc présenter, sur celui employé par Hofmann, le grand avantage de diminuer le nombre des préparations secondaires, et par ce fait d'augmenter les rendements. Mais malheureusement il est loin d'être général. Il s'applique avec succès, il est vrai, à l'aniline, mais déjà, avec la paratoluidine¹, l' α -naphtylamine², et en général avec toutes les bases facilement volatiles, et dont les chlorhydrates sont peu stables à la température à laquelle on opère, il n'est plus applicable. La base sublimable vient, en effet, se condenser dans les parties froides de la cornue, ce qui rend la préparation difficile, dangereuse même, et diminue beaucoup les rendements.

Modification à la méthode d'Hentschel apportée par M. Richter. — M. Richter étudia, en 1893, l'action de l'oxychlorure de carbone sur les amines aromatiques monosubstituées, en vue d'obtenir les carbimides correspondantes. Dans ce but, il appliqua directement la méthode d'Hentschel à la para- et à la méta-bromaniline, ainsi qu'à la méta-nitraniline. Il fit passer un courant de gaz chloroxycarbonique au sein des bases maintenues en fusion. Chaque fois il y eut

¹ Frentzel, Inaugural-Dissertation, Berlin, 1888.

² H. Richter, Inaugural-Dissertation, Bâle, 1893.

carbonisation de la masse et formation d'une petite quantité de carbimide correspondante.

Il remplaça alors la base elle-même par son chlorhydrate sur lequel il fit réagir, en tube scellé, l'oxychlorure de carbone en solution dans le benzène. Il n'obtint encore qu'un peu de carbamide. Enfin, il prit cette carbamide qu'il chauffa, toujours en tube scellé, en présence de la solution benzénique d'oxychlorure de carbone. Dans ce cas seulement, il obtint des traces de carbimide.

C'est alors que, multipliant ses recherches, il parvint à isoler, mais avec d'infimes rendements et de très grandes difficultés de préparation, la méta- et la para-bromophénylcarbimide. Il fit passer, dans ce but, un courant d'oxychlorure de carbone, au sein d'une solution benzénique de méta- et de para-bromaniline.

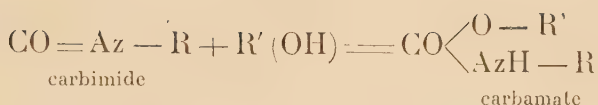
Dans le cas de la métanitraniline, il constata tout juste une odeur de cyanate, mais sans pouvoir isoler celui-ci.

Telles sont toutes les tentatives faites en vue de la préparation des carbimides aromatiques simples ou substituées, en partant de l'oxychlorure de carbone.

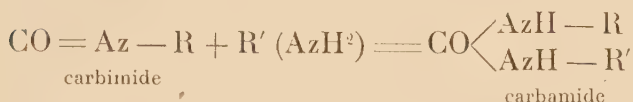
Elles n'ont abouti qu'à des insuccès. Je vais essayer d'en démontrer la raison.

Les carbimides, comme tous les corps qui possèdent une ou plusieurs doubles liaisons, jouissent de propriétés réactionnelles très énergiques, permettant d'obtenir facilement et rapidement des produits d'addition.

C'est ainsi qu'avec les alcools on a :

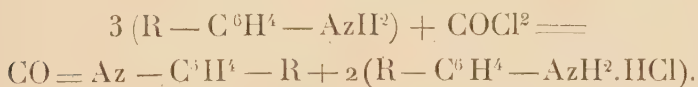


On a de même, avec les bases organiques :



Ces deux réactions sont fortement exothermiques et, par ce fait, sont immédiates et très faciles à réaliser. Il suffit, en effet, de mettre ces corps en présence, sans même les dissoudre au préalable, pour obtenir leur combinaison. Or, voyons ce qui se passe dans les préparations de M. Richter.

Ce chimiste emploie de l'oxychlorure de carbone enfermé dans une bombe en acier placée dans un bain-marie chauffé à 40° environ. Il fait arriver ce gaz au sein d'une solution benzénique de l'aniline substituée dont il veut faire la carbimide. Dans ces conditions, il réalise le premier temps de la réaction que j'ai précédemment étudiée et que je rappelle :

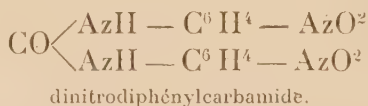
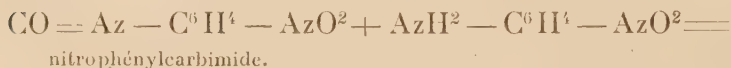


Il sépare le chlorhydrate de la base formé, par filtration à la trompe, et il évapore la solution benzénique qui doit contenir toute la carbimide réactionnelle.

Dans le cas de la méta- et de la para-bromaniline, la réaction précédente se réalise. C'est ainsi que M. Richter a obtenu la méta- et la para-bromophé-

nylcarbimide avec des rendements de 16,5 % de la bromaniline employée, alors que l'équation précédente indique 37,9 %.

Mais dans le cas de la métanitriline, il ne put isoler la carbimide correspondante. Celle-ci, en effet, en vertu de sa moins grande stabilité et de ses propriétés réactionnelles énergiques vis-à-vis des bases, et se trouvant en présence d'une molécule de métanitriline sur laquelle l'oxychlorure de carbone n'a pas encore réagi, se transforme immédiatement en di(nitro3-phényl)carbamide, d'après l'équation :

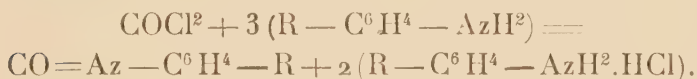


L'expérience confirme d'ailleurs cette manière de voir.

Pour le prouver, j'ai choisi la préparation qui, par mon procédé, a donné les meilleurs rendements en carbimide nitrée, c'est-à-dire la préparation de la nitro6-méthyl4-phénylcarbimide. J'ai versé, par petites portions, la solution toluénique d'oxychlorure de carbone, dans la solution benzénique de la nitro3-toluidine 1.4, en chauffant le mélange pendant quelque temps, au bain-marie, après chaque addition d'oxychlorure. Lorsque celui-ci fut entièrement ajouté, j'ai laissé le tout refroidir. Il s'est formé alors d'abondantes aiguilles jaunes que j'ai séparées, par décantation, de la liqueur mère, et qui présentaient tous les caractères de la di(nitro6-méthyl4-phényl)carba-

mide (point de fusion, faible solubilité dans les dissolvants neutres, etc.).

Le liquide benzénique fut ensuite traité comme d'habitude, en vue d'isoler la carbimide qui aurait pu se former dans la même réaction. J'en obtins ainsi une très faible quantité, par rapport à la carbamide formée. Cette dernière expérience prouve combien il est nécessaire, si l'on veut obtenir l'imide, d'opérer dès le début en présence d'un excès d'oxychlorure de carbone. C'est ce qui motive ma façon d'opérer, qui consiste à *verser la solution benzénique de l'amine aromatique dans la solution toluénique d'oxychlorure de carbone en excès*. J'évite facilement ainsi la formation de la carbamide correspondante. Ce fait expérimental est exprimé par l'équation suivante :

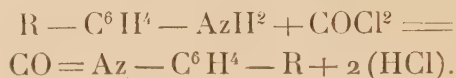


Un deuxième point, également très important et qui a aussi complètement échappé à tous mes prédécesseurs, est le suivant : *le chlorhydrate d'une base aromatique, simple ou substituée, mis à bouillir modérément, en présence d'un excès d'oxychlorure de carbone, au sein du benzène ou du toluène, se transforme intégralement en carbimide correspondante*.

De ce fait d'observation découle la supériorité des rendements qu'on obtient par mon procédé de préparation, tandis que toutes les autres méthodes n'en donnent que de dérisoires.

En effet, M. Richter, ainsi que tous ses prédécesseurs, séparent, par filtration à froid, les deux molécules de

chlorhydrate formées d'après l'équation précédente, de la solution benzénique d'où ils extraient le peu de carbimide obtenue. Mais si, au lieu de les séparer, on chauffe ces deux molécules de chlorhydrate en présence de l'excès d'oxychlorure de carbone, elles se transforment en deux molécules de carbimide correspondante, de sorte que l'équation générale devient :



Rapprochant l'une de l'autre ces deux dernières équations, on en tire la conclusion suivante : la quantité de la base aromatique initiale restant la même, l'emploi du procédé que je préconise permet d'obtenir, molécule pour molécule, la carbimide correspondante, tandis que mes devanciers n'ayant pas dépassé le premier temps de la réaction, n'ont jamais pu obtenir, le rendement étant supposé théorique, qu'une quantité de carbimide correspondant au tiers de la molécule de l'amine aromatique employée.

Et ainsi, ils sont loin du rendement intégral.

Méthode de Gattermann. — Le principe de cette méthode se rattache aux recherches de Gattermann sur les combinaisons diazoïques, ayant pour but, d'une façon générale, de remplacer le groupement $(Az = Az)''$ par un groupement halogéné. Il fait réagir, en présence du cuivre très divisé, sur les sels des combinaisons diazoïques des amines aromatiques, le sel de potassium dont l'acide correspond au groupement qu'il veut substituer dans le benzène.

Ainsi, à partir de l'isocyanate de potassium et du

sulfate de diazobenzène, il obtient l'isocyanate de phényle ou phénylcarbimide.

Toutefois, cette méthode n'est qu'une modification apportée à celle de Sandmeyer, qui consiste à faire réagir, sur un sel cuivreux, un dérivé diazoïque, pour le transformer en dérivé du benzène correspondant au groupe négatif du sel cuivreux.

M. Cantzler¹ appliqua la méthode de Gattermann à la préparation de quelques carbimides aromatiques simples; mais, de même que ses devanciers, il ne parvint pas à obtenir, de cette façon, les carbimides aromatiques nitrés.

Méthode de Kühn et Liebert. — Le principe du procédé qu'ont employé ces deux chimistes consiste à substituer l'oxygène au soufre de la thiophénylcarbimide, au moyen de l'oxyde rouge de mercure, sec, à 170°.

Les auteurs signalent eux-mêmes les inconvénients de cette préparation : le sulfure de mercure formé s'agglomère rapidement et emprisonne l'oxyde de mercure qui n'a pas encore réagi, de telle sorte que la réaction est loin d'être complète, et le rendement, pour ce motif, n'est guère que de 20 %.

Toutes les méthodes que je viens d'exposer ne sont applicables qu'à des cas particuliers. Les rendements sont généralement mauvais.

Au contraire, le procédé de préparation que j'ai

¹ Inaugural-Dissertation, Heidelberg, 1891.

précédemment décrit¹ s'applique dans tous les cas et donne toujours d'excellents rendements.

De plus, sa généralité permet de préparer toutes les carbimides dont nous nous occuperons, d'une façon identique, en suivant toujours le même mode opératoire.

En conséquence, je n'ajouterai, pour chacun de ces corps, aucun détail complémentaire quant à leur préparation, que j'ai, du reste, donnée en détail au commencement de ce chapitre.

Je vais maintenant passer à leur description. La plupart sont nouveaux. Si quelques-uns, préparés par d'autres auteurs au moyen de méthodes spéciales, ont été décrits, je le mentionnerai.

Pour cet exposé, j'adopterai l'ordre suivant :

Je décrirai successivement les chlorophényl-, les iodo- et méthoxyphényl-, les nitrophényl-, les nitrotolyl-, les nitroxylyl- et enfin les naphtyl-carbimides.

CHLOROPHÉNYLCARBIMIDES

Les chlorophénylcarbimides étaient inconnues. Je les ai préparées par l'action de la solution toluénique d'oxychlorure de carbone, en excès, sur la solution benzénique des trois chloranilines, dans les conditions particulières précitées.

Chloro2-phénylcarbimide

S'obtient à partir de l'orthochloraniline. Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant

¹ Voir page 10.

une odeur très irritante, bouillant à 114-115° sous une pression de 43^{mm}.

Il s'altère avec une facilité telle qu'il est impossible de le conserver incolore, même en tube scellé.

Il répond à la formule :



Analyse :

Matière 0^{gr} 4097.

Az 34^{cc} 2 à 24°.

Pression 739^{mm} 3 à 24°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.	9,05.	9,15.

Chloro3-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la métachloraniline. C'est un liquide incolore, possédant une odeur irritante, bouillant à 113-114° sous une pression de 43^{mm}. Ce corps correspond à la formule :



Analyse :

Matière 0^{gr} 2956.

Az 24^{cc} 4 à 23°.

Pression 746^{mm} 5 à 23°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.	9,09.	9,15.

Cette carbimide est encore plus altérable que la précédente.

Chloro4-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la parachloraniline. Après le départ du benzène et du toluène, il reste un liquide brun qui pique fortement les yeux et qui ne se prend pas en masse par refroidissement. Il distille sans décomposition, à 115-117°, sous une pression de 45^{mm}. Ainsi rectifiée, la chloro4-phénylcarbimide constitue un liquide incolore, possédant une odeur très irritante, et se solidifiant, par refroidissement, sous la forme d'une masse blanche, cristalline, fondant à 30-31°¹.

Ce corps correspond à la formule :



Analyse :

Matière	6 ^{gr} 4134.
Az	34 ^{cc} 3 à 25°.
Pression	743 ^{mm} 8 à 26°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	9,00.	9,15.

Iodo4-phénylcarbimide

S'obtient aussi facilement que les chlorophénylcarbimides, à partir de la paraiodaniline. Après le départ du benzène et du toluène, il reste un liquide brunâtre, qui se prend en masse par refroidissement. Le magma solide, cristallin, ainsi obtenu, possède une odeur assez agréable et fond à 45-46°. Etant donné sa

¹ Tous les points de fusion que j'indique dans ce mémoire, ont été pris sur un bain de mercure.

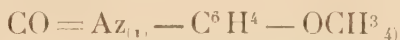
grande instabilité, il ne m'a pas été possible de le purifier, par cristallisation, en vue de l'analyser. En présence de tous les dissolvants habituels, il se décompose avec une grande facilité, en donnant la carbamide correspondante.

Par contre, son uréthane éthylique est très stable et s'obtient très pure, de sorte que son analyse suffit pour confirmer la constitution de la iodo4 phénylcarbimide dont elle prend naissance.

Méthoxy4-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la paranisidine. Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore lorsqu'il est récemment distillé, bouillant à 132-133° sous une pression de 38^{mm} 5. Il jaunit rapidement en s'altérant, même dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique.

Ce corps correspond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2476.
Az	20 ^{cc} 95 à 22°.
Pression.	739 ^{mm} 2 à 22°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	9,27.	9,39.

NITROPHÉNYLCARBIMIDES

Les nitrophénylcarbimides sont actuellement connues. Elles ont été obtenues par MM. Swartz¹ et Folin² par une méthode assez détournée, dont le point de départ est l'action de l'éthylate de sodium sur les nitrobenzamides bromées. Les auteurs obtiennent ainsi un mélange de nitrobenzamide, de nitrophénylbenzoylurée et de nitrophényluréthane. Cette dernière, après sa séparation du mélange, est traitée par le pentachlorure de phosphore, qui engendre ainsi la chloroformonitrilide. Enfin, celle-ci, chauffée dans un courant d'air sec, perd une molécule d'acide chlorhydrique et donne la nitrophénylcarbimide.

Etant donné la complexité de cette préparation d'une part, et le peu de stabilité des carbimides d'autre part, ce procédé ne constitue pas un mode de préparation facile et général des nitrophénylcarbimides.

Je les ai obtenues, très facilement et avec de très bons rendements, par la méthode générale que j'ai précédemment décrite en détail.

Comme l'ortho- la méta- et la para-nitrophénylcarbimide ont été étudiées, je me suis contenté d'identifier leurs constantes physiques avec celles des corps que j'ai préparés.

¹ *Am. chem. Journ.*, t. XIX, p. 319 ; 22 avril 1897.

² *Ibid.*, t. XIX, p. 323 ; 10 mai 1897.

Nitro2-phénylcarbimide

S'obtient à partir de l'orthonitraniline. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles, jaune clair, facilement solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, la ligroïne bouillante et fondant à 37-38°.

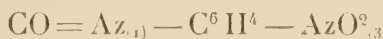
Ce corps répond à la formule :



Nitro3-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la métanitrilaniline. Elle cristallise de la ligroïne bouillante, en belles lamelles blanches, facilement solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, et fondant à 49-50°.

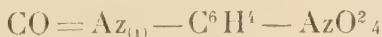
Ce corps répond à la formule :



Nitro4-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la paranitrilaniline. Cristallisée au sein de la ligroïne bouillante, elle se présente sous la forme de cristaux blancs, facilement solubles dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme, et fondant à 56-57°.

Ce corps répond à la formule :



NITROTOLYLCARBIMIDES

Les nitrotolylcarbimides étaient toutes inconnues. Je les ai préparées, toujours par la même méthode, avec de très bons rendements et aussi facilement que leurs homologues inférieurs.

Nitro6-méthyl4-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la nitro3-toluidine_{1.4}. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles jaunes, solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, peu solubles dans la ligroïne froide, davantage dans la ligroïne bouillante et fondant à 57-58°.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 3553.
Az	48 ^{cc} 5 à 17°.
Pression.	745 ^{mm} 3 à 17°.

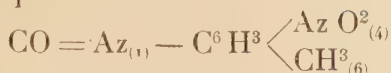
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	15,47.	15,73.

Nitro4-méthyl6-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la nitro5-toluidine_{1.2}. Cristallisée au sein de la ligroïne, elle se présente sous la forme de petites aiguilles microscopiques, jaune clair, solubles dans le benzène, le chloroforme, l'éther, la ligroïne bouillante, et fondant à 77-78°.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2480.
Az	34 ^{cc} 7 à 15°.
Pression	749 ^{mm} 2 à 15°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	16,10.	15,73.

Nitro3-méthyl6-phénylcarbimide

S'obtient à partir de nitro4-toluidine_{1.2}. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, la ligroïne, et fondant à 48-49°.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2003.
Az	28 ^{cc} 5 à 16°.
Pression	735 ^{mm} 5 à 15°.

Soit en centièmes.

	Trouvé.	Calculé.
Az	15,99.	15,73.

Nitro5-méthyl4-phénylcarbimide

S'obtient à partir de la nitro2-toluidine_{1.4}. Cristallisée dans la ligroïne, par refroidissement, elle se présente sous la forme de prismes assez volumineux,

solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, moins solubles dans la ligroïne froide, mais davantage dans la ligroïne bouillante et fondant à 49-50°.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2490.
Az	35 ^{cc} 55 à 19°.
Pression	739 ^{mm} 8 à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	15,91.	15,73.

NITROXYLYLCARBIMIDES

Les nitroxylylcarbimides étaient toutes inconnues.

J'ai préparé les imides qui correspondent aux nitroxylydines, dérivées elles-mêmes de la xylidine 1.3.4.

Ces nitroxylydines ne se trouvant pas dans le commerce, j'ai dû les préparer moi-même.

Préparation de la nitro5-xylidine1.3.4.

Le principe de cette préparation repose sur la facilité de la nitration de l'acétoxylyde 1.3.4, par l'acide azotique.

a) *Préparation de l'acétoxylyde 1.3.4.* — Je verse peu à peu, avec de grandes précautions, 100 grammes

de xylidine 1.3.4, dans 70 grammes de chlorure d'acétyle. La réaction est très vive; le mélange s'échauffe fortement et perd sa fluidité, devenant d'abord pâteux puis finalement solide; il constitue alors une masse brunâtre, très dure. Je pulvérise cette masse aussi finement que possible; je la lave à l'eau ordinaire jusqu'à ce que celle-ci n'ait plus de réaction acide, puis je fais sécher le produit lavé à une douce chaleur. J'obtiens ainsi 80 grammes de produit brut.

Après purification, par cristallisation dans l'eau bouillante, l'acétoxylide 1.3.4 se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques fondant à 121°.

b) *Transformation de l'acétoxylide 1.3.4. en nitro5-acétoxylide 1.3.4.* — Je fais un mélange de 300 grammes d'acide azotique fumant (5 parties) et de 60 grammes d'acide azotique à 40° B. (1 partie). J'ajoute par petites portions successives, à ce mélange acide, refroidi à 0°, 60 grammes d'acétoxylide finement pulvérisée et bien sèche. La température de la réaction ne doit pas dépasser 10 à 12°. J'obtiens finalement un liquide visqueux, rouge brun, que je verse peu à peu dans 1500 grammes d'eau ordinaire. Il se forme immédiatement un précipité jaune très clair; je le sépare, par le filtre, du liquide acide, en m'aidant du vide, puis je le lave complètement à l'eau, et je le fais ensuite sécher à l'étuve à 105°. J'obtiens ainsi 52 grammes d'une poudre amorphe, jaune clair, facilement soluble dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise en belles aiguilles prismatiques, jaune clair, fondant à 172-173°.

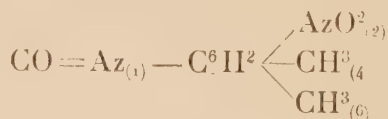
c) *Transformation de la nitro5-acétoxylide 1.3.4. en nitro5-xylidine 1.3.4.* — Je chauffe la nitro5-

acétoxylide 1.3.4, pendant une heure à 120°, en autoclave, avec quatre fois son poids d'acide chlorhydrique à 23° B. Le produit de la réaction est constitué par un liquide rouge foncé que je verse dans un grand excès d'eau. Il se forme un précipité abondant et immédiat, rouge foncé ; je le sépare par le filtre d'un liquide goudronneux très foncé, puis je le lave à l'eau de façon à enlever toute trace d'acide, et je le fais sécher dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. J'obtiens ainsi une poudre floconneuse, rouge orangé, soluble dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise en belles aiguilles rouge orangé fondant à 68-69°.

Nitro2-diméthyl4.6-phénylcarbimide

S'obtient par l'action de l'oxychlorure de carbone, en excès, toujours dans les mêmes conditions, sur le corps précédent, la nitro5-xylidine 1.3.4. Cristallisée au sein de la ligroïne bouillante, elle se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, microscopiques, solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, et fondant à 71-72°.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2472.
Az	31 ^{cc} 1 à 19°.
Pression	754 ^{mm} 5 à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az:	14,30.	14,50.

De même que j'ai été obligé de fabriquer la nitro5-xylidine_{1.3.4}, qui m'a servi à l'obtention de la carbinide précédente, de même, j'ai dû préparer la nitro6-xylidine_{1.3.4}, qui m'a permis d'obtenir la nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbinide.

J'ai employé, pour cela, le procédé qui consiste à nitrer directement la xyloidine_{1.3.4} par le mélange sulfo-nitrique, à basse température.

Préparation de la nitro6-xyloidine_{1.3.4}

Je mélange, en refroidissant sous un fort courant d'eau, 400 grammes d'acide sulfurique à 66° B. (10 parties) à 40 grammes de xyloidine_{1.3.4} (1 partie). Il se forme instantanément un précipité abondant de sulfate de xyloidine, et il se produit un fort dégagement de chaleur. Le précipité reste tout d'abord insoluble, mais il se dissout ensuite peu à peu dans l'excès d'acide ; sa solution est colorée en brun très foncé.

Dans le liquide visqueux, refroidi à 0° au moyen du mélange réfrigérant (glace et sel marin), je laisse tomber goutte à goutte, et très lentement, 36 grammes d'acide azotique à 40° B. contenus dans un tube à brome.

Après chaque addition d'acide, je vérifie, au moyen d'un thermomètre plongé dans le liquide, que la température, à la suite de la réaction, n'a pas dépassé 12 à 14°. Il est bon d'attendre, avant d'ajouter une nouvelle quantité d'acide azotique, que la température soit tombée vers zéro,

Finalement, j'obtiens un liquide brun, que je verse lentement dans un litre et demi d'eau glacée. Je neutralise par l'ammoniaque, la solution acide, glacée, jusqu'à alcalinité franche. Il se forme alors un précipité jaune orangé de nitroxylidine. Je le sépare par le filtre, je le lave à l'eau, en m'aidant du vide, et je le fais sécher dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique.

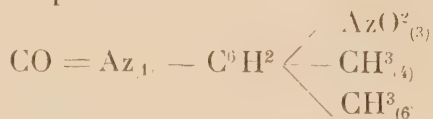
J'obtiens ainsi 78 grammes d'une poudre floconneuse, amorphe, soluble dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise en belles lamelles orangées, fondant à 118-119°.

Nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbimide

La nitro6-xylidine1.3.4, obtenue comme il vient d'être dit, traitée, suivant mon procédé, par la solution toluénique d'oxychlorure de carbone en excès, donne la nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbimide, qui constitue un liquide jaune ambré à la température ordinaire. Ce liquide se solidifie à zéro degré, sous forme de belles aiguilles jaune clair, qui se liquéfient dès que la température s'élève de quelques degrés.

Le liquide distille sans décomposition, à 212-214°, sous 97^{mm} de pression.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière. 0^{gr} 1793.

Az 22[°] 55 à 25[°].

Pression. 751^{mm} 1 à 26[°].

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	13,79.	14,50.

NAPHTYLCARBIMIDES

La méthode d'Hentschel, telle que celui-ci l'imagina pour la préparation de la phénylcarbimide, donne également de mauvais résultats avec les naphtylamines. Les chlorhydrates de ces bases, trop facilement volatils, se subliment avec une grande rapidité dans les parties froides de la cornue dont le col ne tarde pas à être ainsi entièrement obstrué. Ce grave inconvénient, en dehors du danger d'explosion dont il menace l'opérateur, rend la préparation défectueuse à tous les points de vue. Aussi, pour ces multiples raisons, a-t-on eu recours, jusqu'ici, pour la préparation de l' α -naphtylcarbimide, seule connue, à l'action de l'anhydride phosphorique sur son uréthane éthylique¹.

L'emploi de ma méthode m'a permis de préparer non seulement l' α - mais encore la β -naphtylcarbimide aussi facilement et avec d'aussi bons rendements que les phénylcarbimides.

α -naphtylcarbimide

S'obtient à partir de l' α -naphtylamine dissoute dans le benzène et de l'oxychlorure de carbone en excès,

¹ *D. ch. G.*, t. III, p. 658; (Hofmann).

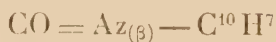
en solution dans le toluène. Après le départ du benzène et du toluène, par distillation dans le vide, au bain-marie, il reste un liquide brun, possédant une odeur très irritante, qui est la naphtylcarbimide d'Hofmann. Je l'ai identifiée par le point de fusion de l' α -naphtyl-carbamate d'éthyle (79^0) qui est celui indiqué par les auteurs.

β -naphtylcarbimide

Ce corps était jusqu'ici inconnu. Je l'ai obtenu par réaction de la β -naphtylamine et du gaz chloroxycarbonique en excès, dans les mêmes conditions que les carbimides précédentes.

La β -naphtylcarbimide est solide. Cristallisée au sein de la ligroïne, elle se présente sous la forme de lamelles blanches, très solubles dans l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, et fondant à $55-56^0$.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière	$0^{\text{gr}} 2336$.
Az	$17^{\text{cc}} 15$ à 20 .
Pression.	744^{mm} à 20^0 .

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	8,18.	8,28.

Les carbimides que je viens de décrire possèdent toutes la propriété commune de se décomposer avec une extrême facilité, en présence de l'eau. Une trace d'humidité suffit pour opérer cette transformation. Il

se forme simultanément la carbamide correspondante et l'amine primitive.

Les équations suivantes rendent compte de ces faits :

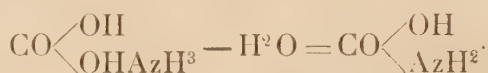


Il est donc absolument nécessaire de ne faire intervenir, dans la préparation de ces corps, que des réactifs exempts d'eau ; et de même, leur purification exige des dissolvants privés de toute trace d'humidité.

CHAPITRE II

ÉTHERS DES ACIDES PHÉNYLCARBAMIQUES SUBSTITUÉS ET DE LEURS HOMOLOGUES

L'acide carbamique dérive du carbonate acide d'ammoniaque par élimination d'une molécule d'eau de la façon suivante :



La substitution des résidus (C^6H^5)' ou (C^2H^5)' à un atome d'hydrogène du groupement (AzH^2)' de l'acide carbamique, nous donne les acides phénylcarbamique et éthylcarbamique :



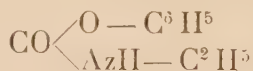
ac. : phénylcarbamique



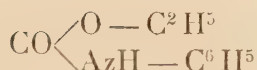
ac. : éthylcarbamique

Chacun de ces deux acides peut éthérifier, soit les alcools, soit les phénols.

L'acide éthylcarbamique éthérifiant le phénol ordinaire, donne l'éthylcarbamate de phényle :



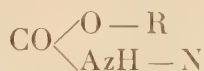
L'acide phénylcarbamique éthérifiant l'alcool éthylique, donne le phénylcarbamate d'éthyle :



Ces deux carbamates sont isomères.

Les corps dont je vais parler se rangent dans la série des carbamates dont le phénylcarbamate d'éthyle est le type fondamental.

Leur formule générale est la suivante :

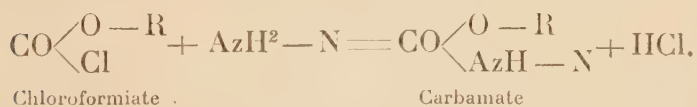


[R] représentant un radical alcoolique.

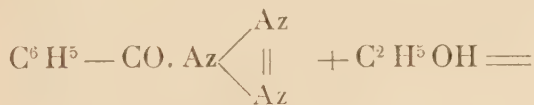
[N] représentant un noyau aromatique simple ou substitué.

Jusqu'ici, on a préparé ces corps par diverses méthodes que je rappelle brièvement.

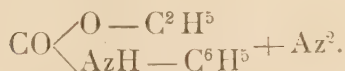
La plus ancienne est celle qui fut imaginée par Hofmann et qui consiste à faire réagir les amines aromatiques sur les chloroformiates alcooliques :



En 1895, Curtius a préparé le phénylcarbamate d'éthyle, en faisant réagir l'alcool éthylique sur la benzazide.



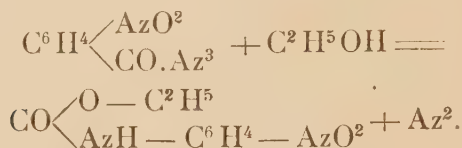
Benzazide



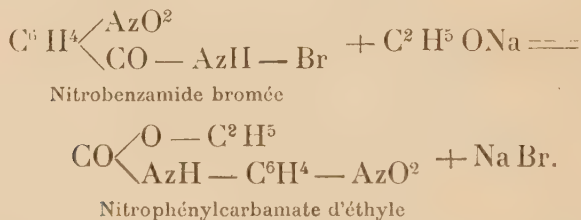
Phénylcarbamate d'éthyle

Peu après, MM. Struve et Radenhausen¹ ont appliqué ce procédé à la préparation des méta- et para-nitrophénylcarbammates d'éthyle, en faisant réagir l'alcool éthylique sur les méta- et para-nitrobenzazides.

L'équation de la réaction est la suivante :



En 1897, MM. Swartz² et Folin³ obtinrent les mêmes nitrophénylcarbammates d'éthyle en faisant réagir, en solution étendue, l'éthylate de sodium sur les nitrobenzamides bromées, d'après l'équation :



Enfin, on a préparé les uréthanes, en faisant réagir les alcools absolus sur les carbimides.

Cette méthode est certainement la plus simple et tendrait à être la plus générale. Mais sa généralisation, on le comprend, est essentiellement subordonnée à la préparation des carbimides elles-mêmes. Or, comme jusqu'à présent on s'est adressé aux uréthanes pour préparer les carbimides connues, on ne pouvait considérer

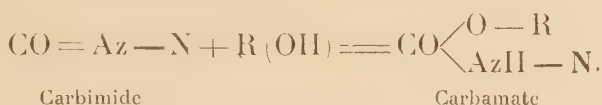
¹ *Journ. f. prakt. ch.*, t. LII, [2], p. 230-233 ; 1895.

² *Am. ch. Journ.*, t. XIX, p. 319 ; 22 avril 1897.

³ *Ibid.*, p. 323 ; 10 mai 1897.

comme mode de préparation des uréthanes, une méthode qui aurait eu comme point de départ les carbimides correspondantes. C'eût été un cercle vicieux.

La méthode de préparation des carbimides aromatiques simples et substituées que j'ai exposée dans le chapitre précédent, permet précisément d'arriver commodément et rapidement à la préparation des uréthanes. Il suffit de faire réagir sur ces carbimides ainsi préparées, les différents alcools :



Cette méthode étant générale, je vais la décrire une fois pour toutes et je passerai ensuite à la description des corps ainsi obtenus.

MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION DES ÉTHERS DES ACIDES PHÉNYLCARBAMIQUES SUBSTITUÉS ET DE LEURS HOMOLOGUES

On verse, par petites portions et en agitant, une molécule de carbimide dans dix fois son poids environ d'alcool absolu. Le mélange s'échauffe peu à peu. La chaleur dégagée est telle que l'alcool peut être porté à l'ébullition. Aussi, afin d'éviter les projections, est-il bon de refroidir sous un courant d'eau. Lorsque tout dégagement de chaleur a cessé, on abandonne le mélange au repos, s'il ne contient pas de parcelles solides indissoutes ; s'il en contient, on l'amène doucement jusqu'à l'ébullition ; on ajoute, si cela est nécessaire, un peu d'alcool absolu, jusqu'à amener dissolution complète.

La solution claire ainsi obtenue est abandonnée au refroidissement. Il se forme parfois, par refroidissement partiel, une première cristallisation qui correspond à l'élimination d'une plus ou moins grande quantité de carbamide pouvant provenir, soit de la réaction elle-même, soit des impuretés de la carbimide primitive. On sépare ces cristaux par le filtre, puis on abandonne le liquide filtré, encore tiède, à l'évaporation spontanée. Une deuxième cristallisation se produit; le carbamate alcoolique se sépare peu à peu.

Certains de ces carbamates étant en général assez solubles dans l'alcool concentré, on les purifie facilement par cristallisation dans l'alcool à 40° C.

Le plus souvent, une simple cristallisation suffit pour les obtenir absolument purs.

Je vais maintenant décrire les carbamates éthyliques préparés par ce procédé, et indiquer leurs constantes physiques ainsi que leur composition.

La plupart de ces corps n'étaient pas connus jusqu'ici.

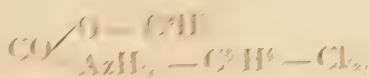
CHLOROPHÉNYLCARBAMATES D'ÉTHYLE

Les chlorophénylcarbamates d'éthyle étaient inconnus. Je les ai préparés par l'action de l'alcool éthylique absolu sur les trois chloranilines.

Chloro2-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la chloro2-phénylcarbimide. C'est un liquide incolore, assez fluide. bouillant sans

se décompose à 170-172 sous une pression de 42^{mm}.
Ce corps est stable. Il se conserve incolore et limpide à l'abri de l'humidité: il correspond à la formule:



Analyse:

Matière	6 ^{gr} 3293.
Az	24 ^{gr} 9 à 24 ^{gr} .
Pression	738 ^{mm} 2 à 24 ^{gr} .

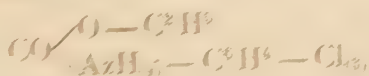
Composition centimésimale:

	Calc.	Found.
Az	7.2%	7.2%

Chloro-3-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la chloro-3-phénylcarbimide.
C'est un liquide incolore lorsqu'il est récemment distillé, et bouillant à 200-201° sous une pression de 44^{mm}. Ce corps est peu stable à la pression et à la température ordinaires. Il se décompose rapidement dans une atmosphère sèche.

Il correspond à la formule:



Analyse:

Matière	6 ^{gr} 3859.
Az	26 ^{gr} 6 à 22 ^{gr} .
Pression	747 ^{mm} 5 à 22 ^{gr} .

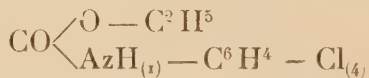
Composition centimésimale:

	Trouvé.	Calculé.
Az.	7,64.	7,03.

Chloro4-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la chloro4-phénylcarbimide. Cristallisé dans l'alcool à 40° C. bouillant, il constitue de fines lamelles blanches, soyeuses, très solubles dans l'alcool à 95° C., l'éther, le chloroforme et le benzène froids, un peu moins solubles dans la ligroïne froide, mais davantage dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 68° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3739.
Az	24 ^{cc} 05 à 24°.
Pression	743 ^{mm} 2 à 24°.

Soit en centièmes :

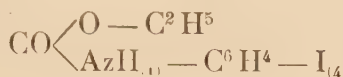
	Trouvé.	Calculé.
Az.	7,01.	7,03.

Iodo4-phénylcarbamate d'éthyle

L'iodo4-phénylcarbamate d'éthyle était inconnu. Je l'obtiens à partir de la paraiodaniline et de l'alcool éthylique absolu. Il cristallise par refroidissement, dans l'alcool à 40°, en longues aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool à 95° C., l'éther, le benzène, le chloroforme, moins solubles dans la ligroïne froide,

mais davantage dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 111-112° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2735.
Az	11 ^{cc} 4 à 17°.
Pression	750 ^{mm} à 17°.

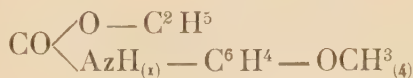
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.	4,75.	4,81.

Méthoxy4-phénylcarbamate d'éthyle

Le méthoxy4-phénylcarbamate d'éthyle, également inconnu, s'obtient à partir de la méthoxy4-phénylcarbimide et de l'alcool éthylique absolu. Cristallisé au sein de l'alcool à 40° C., par refroidissement, il se présente sous la forme de belles aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool à 95° C., dans l'éther, le chloroforme et le benzène froids, difficilement solubles dans la ligroïne froide, mais assez solubles dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 63-64° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3059.
-------------------	-----------------------

Az	20 ^{''} 15 à 22°.
Pression	743 ^{mm} 6 à 21°.
Soit en centièmes :	
	Trouvé. Calculé.
Az	7,26. 7,17.

NITROPHÉNYLCARBAMATES D'ÉTHYLE

Les méta- et para-nitrophénylcarbammates d'éthyle ont été préparés par Curtius, par l'action de l'alcool éthylique sur les méta- et para-nitrobenzazides.

L'orthonitrophénylcarbamate d'éthyle a été préparé par M. Rudolph¹ par action de l'orthonitraniline sur le chloroformiate d'éthyle.

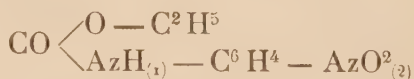
J'ai obtenu ces corps en faisant réagir, dans les conditions indiquées précédemment, l'alcool éthylique absolu sur les trois nitrophénylcarbimides.

Nitro2-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro2-phénylcarbimide.

Cristallisé dans l'alcool à 95° C. bouillant, il constitue de petites aiguilles jaune clair, facilement solubles dans le benzène et dans la ligroïne, plus difficilement dans l'éther, et fondant à 56° alors que M. Rudolph indique 58°.

Ce corps répond à la formule :



¹ *D. ch. G.*, t. XII, p. 1295.

Analyse :

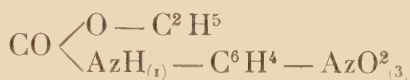
Matière	0 ^{gr} 1732.
Az.	20 ^{cc} 8 à 16°.
Pression.	749 ^{mm} 5 à 17°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	13,75.	13,39.

Nitro3-phénylcarbamate d'éthyle

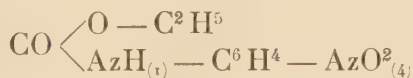
S'obtient à partir de la nitro3-phénylcarbimide. Il se présente sous la forme de petites aiguilles jaunes, fondant à 56-57° et correspondant à la formule¹ :



Nitro4-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro4-phénylcarbimide.

Cristallisé dans l'alcool à 95°C., il constitue de petites aiguilles blanches, facilement solubles dans le benzène, l'éther, et sensiblement insolubles dans la ligroïne, même bouillante. Ce corps fond à 124-125° et répond à la formule :



¹ Son point de fusion l'identifie suffisamment avec le corps obtenu par Curtius; c'est pourquoi je ne l'ai pas analysé.

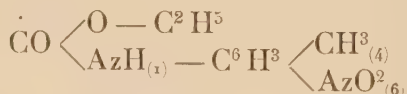
NITROTOLYL ET NITROXYLYLCARBAMATES D'ÉTHYLE

Les nitrotolyl et les nitroxylylcarbammates d'éthyle étaient inconnus, bien que le nitro3-méthyl6-phénylcarbamate d'éthyle fût préparé par MM. Schiff et Vanni¹, en faisant réagir la nitro4-toluidine_{1.2}, sur le chloroformiate d'éthyle, car les constantes physiques de ce corps ne coïncident pas avec celles du corps que j'ai obtenu par mon procédé.

Nitro6-méthyl4-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro6-méthyl4-phénylcarbimide. Cristallisé dans l'alcool à 95° C., il se présente sous la forme de belles aiguilles prismatiques, jaune ambré, très solubles dans le benzène, l'éther, moins solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau froide, mais sensiblement solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 63° et répond à la formule :



Analyse :

	I	II	III	IV
Matière . .	0 ^{gr} 2347.	0 ^{gr} 2707.	0 ^{gr} 4587.	0 ^{gr} 2650.
Az. . . .	25 ^{cc} 5 à 17°.	29 ^{cc} 8 à 18°.	»	»
Pression .	757 ^{mm} à 17°.	756 ^{mm} 5 à 17°.	»	»

¹ Lieb, Ann. ch., t. CCLXVIII, p. 323,

CO ² . . .	»	»	0 ^{gr} 9045.	0 ^{gr} 5250.
H ² O . . .	»	»	0 ^{gr} 2255.	0 ^{gr} 1360.

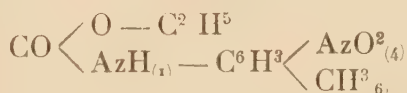
Soit en centièmes :

	Trouvé				Calculé
	I	II	III	IV	
Az. . .	12,51.	12,61.	»	»	12,50.
C. . .	»	»	53,78.	54,03.	53,57.
H. . .	»	»	5,46.	5,72.	5,35.

Nitro4-méthyl6-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro4-méthyl6-phénylcarbimide. Cristallisé dans l'alcool à 95°C, il se présente en petites lamelles jaune clair, assez solubles dans le benzène et dans l'éther, bouillants, insolubles dans la ligroïne, même bouillante, et dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 127^o¹ et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^g 2705.
Az	30 ^{cc} 1 à 14 ^o .
Pression	736 ^{mm} 5 à 14 ^o .

Soit en centième :

	Trouvé	Calculé
Az	12,61.	12,50.

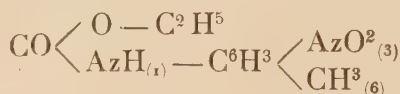
Nitro3-méthyl6-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro3-méthyl6-phénylcar-

¹ MM. Schiff et Vanni indiquent 137^o.

bimide. Il cristallise dans l'alcool à 95° C., en fines aiguilles blanches, facilement solubles dans le benzène, l'éther, plus difficilement dans la ligroïne, même bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 129-130° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1825.
Az	20 ^{cc} 45 à 16°.
Pression	747 ^{mm} à 17°.

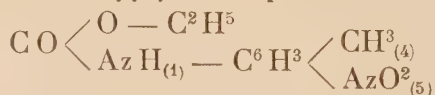
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	12,79.	12,50.

Nitro5-méthyl4-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro5-méthyl4-phénylcarbimide. Cristallisé dans l'alcool à 40° C., il se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques, jaune très clair, assez solubles dans le benzène, plus difficilement solubles dans l'éther, dans la ligroïne, même bouillante, et dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 77-78° et répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 1526.
Az	17 ^{cc} 5 à 17°.
Pression.	749 ^{mm} 3 à 17°.

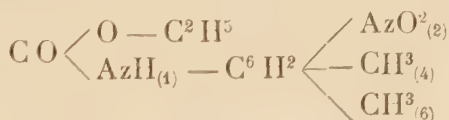
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	13,06.	12,50.

Nitro2-diméthyl4.6-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro2-diméthyl4.6-phénylcarbimide. Il se dissout assez facilement dans l'alcool à 95° C. bouillant, d'où il cristallise en petits prismes jaune ambré, difficilement solubles dans le benzène froid, davantage dans le benzène bouillant, assez solubles dans le chloroforme, surtout à chaud, très peu solubles dans la ligroïne, même bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 125-126° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2417.
Az.	25 ^{cc} à 21°.
Pression	755 ^{mm} 2 à 20°.

Soit en centièmes :

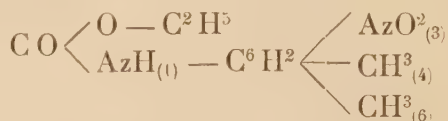
	Trouvé.	Calculé.
Az	11,65.	11,76.

Nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbamate d'éthyle

S'obtient à partir de la nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbimide. Il cristallise facilement dans l'alcool

à 95° C., par refroidissement, en belles aiguilles blanches, solubles dans l'éther froid, le benzène froid, davantage dans le chloroforme, difficilement solubles dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 120° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2508.
Az.	26 ^{cc} 9 à 25°.
Pression	754 ^{mm} à 25°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	11,81.	11,76.

NAPHTHYLCARBAMATES D'ÉTHYLE

L' α -naphtylcarbamate d'éthyle fut préparé par Hoffmann¹ et le β -naphtylcarbamate d'éthyle par Cosiner², par l'action de l' α - et de la β -naphtylamine sur le chloroformiate d'éthyle.

J'ai obtenu ces mêmes corps en faisant réagir l'alcool éthylique absolu sur l' α - et sur la β -naphtylcarbimide.

α -Naphtylcarbamate d'éthyle

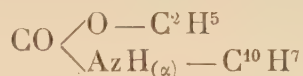
L' α -naphtylcarbamate d'éthyle se présente sous la

¹ *D. ch. G.*, t. III, p. 658.

² *Ibid.*, t. XIV, p. 60.

forme de petites aiguilles blanches, assez solubles dans l'alcool à 95° C., insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et fondant exactement à 79°. Ce point de fusion est identique à celui qu'Hofmann indique pour le même corps.

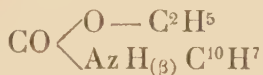
L' α -naphtylcarbamate d'éthyle répond à la formule :



β -Naphtylcarbamate d'éthyle

Le β -naphtylcarbamate d'éthyle se présente, lorsqu'il s'est formé par cristallisation au sein de l'alcool à 40°C., sous la forme de petites aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool à 95°C., l'éther, le chloroforme, le benzène, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Ce corps fond à 69° alors que M. Cosiner indique 73°; il répond à la formule :



Analyse :

Matière		0 ^{gr} 2670.
Az		16 ^{cc} 4 à 20°.
Pression		750 ^{mm} 1 à 20°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	6,90.	6,51.

CHAPITRE III

CARBAMIDES AROMATIQUES SYMÉTRIQUES SIMPLES ET SUBSTITUÉES

La diphénylcarbamide (ou diphénylurée ou encore carbanilide) est la plus simple des carbamides symétriques. Hofmann¹, le premier, l'a isolée en faisant passer un courant de gaz chloroxycarbonique dans l'aniline.

Cette méthode donne aussi de bons résultats avec les homologues de l'aniline et leurs composés substitués, qui sont liquides à la température ordinaire. Mais si la base aromatique est solide à basse température, ce qui est le cas le plus général, la méthode n'est plus directement applicable.

On se trouve, en effet, dans la nécessité de fondre l'amine aromatique ou de la dissoudre dans un dissolvant approprié, avant de la soumettre à l'action de l'oxychlorure de carbone.

Dans le premier cas, on obtient une carbonisation de la masse avec formation de traces seulement de carbamide².

Dans le second cas, on obtient un mélange de carbimide et de chlorhydrate de l'amine primitive².

¹ *Lieb. Ann. Ch.*, t. LXX, p. 138.

² H. Richter, Inaugural-Dissertation, Bâle 1893.

De plus, nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, avec les amines aromatiques nitrées, cette méthode ne permet même pas d'isoler les nitrocarbimides correspondantes.

De même que j'ai dû modifier la méthode de préparation de la phénylcarbimide, à partir de l'oxychlorure de carbone et de l'aniline, pour la rendre applicable à toutes les carbimides aromatiques substituées, de même aussi j'ai dû modifier la méthode dont s'est servi Hofmann pour préparer la diphénylcarbamide, afin d'en faire une méthode générale de préparation des carbamides aromatiques substituées symétriques.

Cette modification consiste à faire réagir sous pression, sur les bases aromatiques, l'oxychlorure de carbone en solution à 20 % dans le toluène.

Je décrirai plus loin, en détail, cette opération.

Un autre procédé qui m'a également servi, en certains cas, dans le cours de ces recherches, est dû à MM. Cazeneuve et Moreau¹.

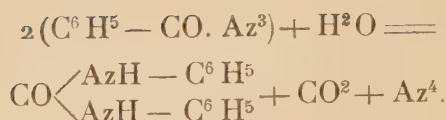
Il consiste à faire réagir les amines aromatiques sur les éthers carboniques des phénols, dans des conditions particulières que j'examinerai de même plus loin.

Presque en même temps, Curtius² instituait une méthode de préparation des phénylcarbamides, à partir des benzazides.

L'équation générale de la réaction est la suivante :

¹ *C. R.*, t. CXXIV, p. 1102; 17 mai 1897.

² *Journ. f. prakt. Ch.*, t. CLX, p. 227; 1895.



Pour compléter cet historique, je dois citer un procédé pour la préparation de ces corps, consistant à substituer l'oxygène au soufre dans les thiophénylcarbamides, au moyen soit de l'oxyde de mercure, soit de l'iode en solution alcoolique.

Toutefois, l'emploi de l'oxyde de mercure n'est pas recommandé par les auteurs, car il cause des difficultés de manipulation identiques à celles que j'ai déjà signalées à propos de l'oxydation des thiocarbimides par le même composé.

Je terminerai en attirant l'attention sur une méthode simple, rapide, donnant les meilleurs rendements, qui a comme point de départ les carbimides aromatiques.

Ainsi que la méthode de préparation des uréthanes, à partir des carbimides correspondantes, ce mode de préparation des carbamides exigeait, pour pouvoir être général, l'existence d'un procédé facile, général aussi, pour l'obtention des carbimides aromatiques.

La réalisation de ce dernier desideratum fait précisément l'objet de l'étude constituant le chapitre premier de ce mémoire. Elle nous a déjà conduit, comme on l'a vu au chapitre II, à un mode de préparation général des uréthanes substituées, dans la série aromatique, et elle nous amène maintenant à une préparation des carbamides aromatiques, aussi commode et aussi rapide que celle des carbimides et des uréthanes.

Il suffit simplement, en effet, de remplacer dans la préparation des uréthanes, les alcools par les solutions benzéniques des amines aromatiques.

Des différentes méthodes dont je viens d'exposer les principes, trois m'ont servi, dans mes recherches, à la préparation des carbamides :

1° La méthode basée sur l'emploi de l'oxychlorure de carbone ;

2° La méthode basée sur l'emploi du carbonate de phényle ;

3° La méthode basée sur l'emploi des carbimides aromatiques.

1° MÉTHODE DE PRÉPARATION DES CARBAMIDES AROMATIQUES
BASÉE SUR L'EMPLOI DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE

L'emploi de cette méthode varie suivant que l'on a affaire à une amine solide ou à une amine liquide à la température ordinaire.

a) *Cas d'une amine solide* — On chauffe en tube scellé, à 130°, pendant une heure :

Amine aromatique parfaitement sèche, 2 molécules ;

COCl^2 dissous dans la toluène, à 20 $\frac{0}{100}$, 1 —

À l'ouverture du tube, il se dégage un torrent de gaz chlorhydrique. La masse réactionnelle, amorphe dans la plupart des cas, est d'abord lavée, sur filtre, au benzène froid qui entraîne les goudrons ayant pu se former, puis elle est mise à sécher à l'air libre. Elle est ensuite épuisée à l'eau bouillante, afin d'enlever toute trace d'acide ou l'excès de la base primitive qui aurait pu ne pas entrer en réaction. Le résidu est séché à nou-

veau, puis mis à cristalliser, par refroidissement, dans l'acide acétique cristallisable, qui constitue à peu près le meilleur dissolvant des carbamides.

b) *Cas d'une amine liquide.* — Il suffit de verser, avec précaution, la solution d'oxychlorure de carbone dans l'amine pure. La réaction est immédiate et fortement exothermique. On lave le produit réactionnel ainsi obtenu, d'abord au benzène froid, puis à l'eau chaude, et on fait cristalliser le résidu comme dans le cas précédent.

2^e MÉTHODE DE PRÉPARATION DES CARBAMIDES AROMATIQUES ·
BASÉE SUR L'EMPLOI DU CARBONATE DE PHÉNYLE¹

On chauffe, au bain d'huile, réglé à 200°, pendant deux heures :

Amine aromatique parfaitement sèche. 2 molécules ;
Carbonate de phényle sec. 1 —

Le mélange fond et brunit peu à peu ; on perçoit l'odeur caractéristique du phénol. Après refroidissement, la masse réactionnelle, brune, est pulvérisée finement, puis lavée au benzène froid qui entraîne le phénol et les goudrons ; elle est ensuite mise à sécher à l'air libre. La poudre ainsi obtenue est épuisée à l'eau bouillante qui enlève l'amine primitive, puis elle est séchée à nouveau. Le corps insoluble dans l'eau constitue la carbamide, qu'on purifie en la dissolvant dans un liquide approprié.

¹ Cette méthode a été indiquée par M. le professeur Cazeneuve (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XV, p. 714 ; 1896).

3^e MÉTHODE DE PRÉPARATION DES CARBAMIDES AROMATIQUES
A PARTIR DES CARBIMIDES

Cette méthode est certainement la plus commode et la plus générale. Sa manipulation est très simple et les rendements sont maxima.

On dissout, dans le benzène, d'une part, une molécule de carbimide aromatique et, d'autre part, une molécule d'une amine aromatique.

On mélange les deux solutions et l'on porte le tout à une douce chaleur. La carbamide, très peu soluble, en général, dans le benzène, même chaud, précipite peu à peu sous la forme d'une poudre cristalline. Lorsque le précipité n'augmente plus, on le sépare par le filtre, on le lave au benzène froid, et on le fait cristalliser dans un dissolvant convenable.

L'examen attentif des propriétés physiques des composés formant les masses réactionnelles obtenues avec certaines bases, par chacun de ces procédés, m'a conduit à la découverte d'un nouveau cas d'isomérisie physique dans la série des carbamides aromatiques méta-dinitrées, dont l'étude et l'interprétation font l'objet du chapitre IV.

DI(CHLOROPHÉNYL)CARBAMIDES

Des di(chlorophényl)carbamides, seul le dérivé paradichloré est connu. MM. Beilstein et Kurbatow¹

¹ *Lieb. Ann. ch.*, t. CLXXVI, p. 51.

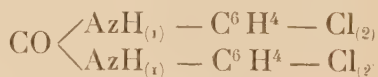
l'ont obtenu en faisant réagir l'iode sur une solution alcoolique de la sulfocarbamide correspondante, mais ils n'en ont pas donné le point de fusion. Ils la décrivent comme se décomposant partiellement, sans fondre, au delà de 270°.

J'ai préparé ces corps par l'emploi des deux premiers procédés indiqués plus haut, c'est-à-dire par l'action de l'oxychlorure de carbone ou du carbonate de phényle sur les chloranilines. Les deux procédés m'ont donné des corps identiques, avec des rendements qui sont à peu près les mêmes.

Di(chloro2-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de l'orthochloraniline. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, assez solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps fond à 235-236° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2001.
Az	18 ^{cc} à 16°5.
Pression	750 ^{mm} à 17°.

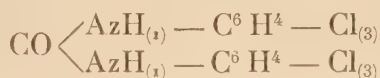
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	10,28.	10,56.

Di(chloro3-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la métachloraniline. Elle constitue de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant. Leur meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps fond à 245° et répond à la formule :



Analyse :

Matière 0^{gr}2328.

Az 21^{cc}7 18°.

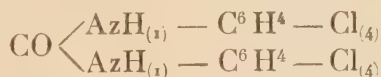
Pression. 755^{mm} 6 à 18°.

	Trouvé	Calculé
Az.	10,66.	10,56.

Di(chloro4-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la parachloraniline. Cristallisée dans l'acide acétique cristallisable et bouillant, elle se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, l'alcool froid, un peu plus solubles dans l'alcool bouillant.

Ce corps fond nettement à 306-307° en se sublimant, et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2017.
Az	17 ^{cc} 8 à 19°.
Pression.	765 ^{mm} 2 à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	10,23.	10,56.

DI(BROMOPHÉNYL)CARBAMIDES

Comme les di(chlorophényl)carbamides, les di(bromophényl)carbamides étaient inconnues. Cependant il faut faire exception pour le dérivé paradibromé que M. Otto¹ a préparé en oxydant par l'oxyde de mercure la sulfourée correspondante. Mais le produit ainsi obtenu était très impur, impropre à l'analyse ; il se contenta d'identifier quelques-unes de ses propriétés avec le produit de la réaction de l'urée sur la bromaniline à 150-170°, pour le donner comme la para(dibromophényl)carbamide.

M. Sarauw² prépara la diphénylcarbamide paradibromée en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur la diazobenzoylparabromanilide.

J'ai préparé les trois di(bromophényl)carbamides par l'action, soit de l'oxychlorure de carbone, soit du carbonate de phényle sur les bromanilines.

L'emploi de ces deux procédés m'a donné les mêmes résultats.

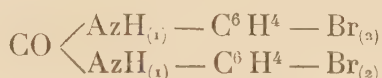
¹ *D. ch. G.*, t. II, p. 409.

² *Ibid.*, t. XV, p. 45.

Di(bromo2-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de l'orthobromaniline. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, assez solubles dans l'alcool bouillant, davantage dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps fond à 219-220° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1046.
Az	6 ^{cc} 7 à 17°.
Pression.	756 ^{mm} 2 à 18°.

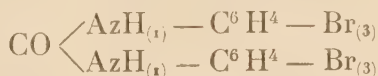
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	7,47.	7,90.

Di(bromo3-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la metabromaniline. Elle cristallise sous forme d'aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps fond à 263° et répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3184.
-------------------	-----------------------

Az	23 ^{cc} 3 à 19°.
Pression	751 ^{mm} 2 à 18°.

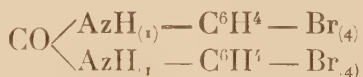
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	8,28.	7,90.

Di(bromo4-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la parabromaniline. Elle cristallise en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'alcool, même bouillants, peu solubles dans l'acide acétique bouillant (1^o/₁₀₀ environ).

Ce corps ne fond pas avant 330°, température à laquelle il se sublime sans décomposition. Il répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1617.
Az.	11 ^{cc} 2 à 17°.
Pression	763 ^{mm} 7 à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	7,78.	7,90.

Di(iodo4-phényl)carbamide symétrique

Les diphenylcarbamides iodées sont inconnues. Pour préparer la di(iodo4-phényl)carbamide, j'ai chauffé, au bain d'huile, la paraïodaniline en présence du carbonate de phényle, en faisant varier la température et

les masses moléculaires mises en œuvre. Dans aucun cas je n'ai obtenu la carbamide correspondante. Jusqu'à 135° il n'y a pas de réaction, et au delà de cette température la décomposition est totale. Des torrents de vapeurs d'iode se dégagent, la masse devient noire et sent fortement le phénol. Lavée au benzène froid, elle garde la couleur brun foncé et l'aspect d'un corps ayant subi une altération profonde.

La méthode de préparation des carbamides aromatiques, à partir du carbonate de phényle et des amines de la série aromatique, ne convient donc pas à l'obtention de la di(iodo4-phényl)carbamide.

J'ai eu recours, pour ce cas, à l'oxychlorure de carbonyle, qui m'a d'ailleurs donné d'excellents résultats.

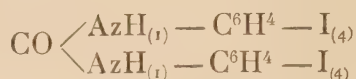
J'ai chauffé, en tube scellé, pendant deux heures, à 130-135° :

Paraïodaniline bien sèche 2 molécules ;
COCl² dissous dans le toluène à 20 % 1 —

J'obtiens ainsi, sans dégagement appréciable d'iode ni formation de goudrons, un corps blanc que je lave au benzène froid afin d'enlever toute trace d'acide, et que je fais cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Il se dépose, de la solution acétique, par refroidissement, de fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, très peu solubles dans l'alcool, même bouillant, un peu plus solubles dans l'acide acétique cristallisable (0^{gr}8 environ par litre à l'ébullition).

Ce corps se sublime sans fondre au delà de 300° ; il répond à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1699.
Az	8 ^{cc} 8 à 18°.
Pression	753 ^{mm} 7 à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	5,91.	6,33.

L'iode est énergiquement fixé dans cette carbamide. L'acide azotique, l'eau régale, concentrés et bouillants, ne séparent pas cet iode, qui n'est mis en évidence qu'après calcination de la substance avec un excès de chaux vive, par formation d'iodure.

DI(NITROPHÉNYL) ET DI(AMINOPHÉNYL)CARBAMIDES

Les di(nitrophényl) et les di(aminophényl)carbamides n'étaient pas ou étaient mal connues.

J'ai préparé les diphénylcarbamides nitrées, par l'action des nitranilines, soit sur l'oxychlorure de carbone, soit sur le carbonate de phényle, dans les conditions que j'ai indiquées au commencement de ce chapitre.

J'ai ensuite réduit ces composés nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique, et j'ai ainsi préparé et décrit les bases qui leur correspondent, de même que leurs dérivés stanniques.

Di(nitro2-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de l'orthonitraniline et de l'oxychlorure de carbone. Le procédé au carbonate de phényle n'est pas applicable dans ce cas.

J'ai chauffé, à l'effet de produire la di(nitro2-phényl)carbamide, l'orthonitraniline en présence du carbonate de phényle, en faisant varier les masses moléculaires mises en jeu de même que les conditions de température, sans jamais arriver à produire la double décomposition entre ces deux substances.

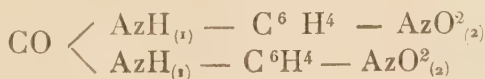
Au contraire, si l'on chauffe, pendant une heure, à 130°, en tube scellé :

Orthonitraniline 2 molécules ;
COCl² dissous dans le toluène à 20 % . 1 —

on obtient une masse cristalline, jaune brun, qu'on débarrasse de toute trace d'acide par un ou deux lavages rapides, d'abord au benzène froid, puis, après dessiccation, à l'eau bouillante. Le résidu est alors mis à cristalliser, par refroidissement, dans le benzène où il est assez soluble.

La di(nitro2-phényl)carbamide, ainsi purifiée, se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques jaune clair, insolubles dans l'eau, l'éther, mais assez solubles dans le benzène, le chloroforme, l'acide acétique et le nitrobenzène, bouillants.

Ce corps fond nettement à 225° et répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} , 263g.
Az	42 ^{cc} à 18°.
Pression	758 ^{mm} 6 à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	18,28.	18,54.

Di(amino2-phényl)carbamide symétrique

a) *Dérivé stannique*. — J'ai réduit la carbamide précédente par l'étain et l'acide chlorhydrique, dans les conditions que je vais indiquer :

On porte à l'ébullition modérée, au réfrigérant à reflux, un mélange de :

HCl à 23° B.	30 grammes.
Sn en plaquettes	10 —

Puis on lui ajoute peu à peu, et par très petites portions à la fois :

Di(nitro2-phényl)carbamide pulvérisée finement, 5 gr.

La réduction est lente et difficile. Lorsqu'elle est terminée, ce que l'on reconnaît quand le corps nitré est entièrement dissous et que le mélange acide est parfaitement limpide, on laisse refroidir un peu, on filtre encore chaud, et on abandonne le liquide à complet refroidissement. Si l'on n'obtient pas de cristallisation, on évapore quelque peu au bain-marie et on laisse refroidir lentement.

Il se forme alors de petits cristaux d'un blanc légèrement jaunâtre, que l'on purifie facilement en les faisant

recristalliser, par refroidissement, dans l'eau aiguisée par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un corps sensiblement plus blanc et assez pur pour l'analyse. Il est dissociable par l'eau : il se forme un précipité blanc qui se redissout très facilement par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Cette dissociation se trouve justifiée par ce fait que ce corps est une combinaison moléculaire de la carbamide avec deux molécules de chlorure stanneux :



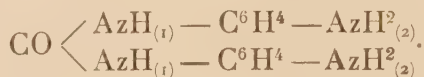
	(I)	(II)
Matière . .	0 ^{gr} 2753.	0 ^{gr} 5123.
Az. . . .	18 ^{cc} 5 à 11°.	»
Pression .	742 ^{mm} 5 à 11°.	»
Sn S . . .	»	0 ^{gr} 2237.
Soit en centièmes :		

	Trouvé		Calculé
	I	II	—
Az	7,80.	»	8,08.
Sn	»	34,35.	34,05.

b) *Base*.— La solution aqueuse et légèrement chlorhydrique du dérivé précédent est traitée par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à reflux, de façon à éliminer l'étain à l'état de sulfure. Après séparation de ce dernier, par le filtre, le liquide sulfhydrique est concentré au bain-marie, dans le vide, jusqu'à commencement de cristallisation. Par refroidissement, il abandonne de petits cristaux blancs, assez solubles dans l'eau, et correspondant au chlorhydrate de la di-(amino2-phényl)carbamide.

L'addition d'ammoniaque dans la solution aqueuse de ce chlorhydrate, détermine la précipitation de la base correspondante, sous forme de petites aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant.

Ce corps fond à 243-245°, en se sublimant; il répond à la formule :



Analyse :

Matière 0^{gr} 1044.

Az. 22^{cc} 2 à 19°.

Pression 743^{mm} à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	23,80.	23,14.

Di(nitro3-phényl)carbamide symétrique

La di(nitro3-phényl)carbamide symétrique a été préparée jusqu'alors par de nombreux chimistes qui, tous, ont employé à cet effet des méthodes différentes. Aucun d'eux n'a constaté, pour ce corps, l'existence du cas d'isomérisie très intéressant qui fera l'objet du quatrième chapitre de ce travail.

Cette carbamide fut obtenue et décrite par :

A. Brüchner¹ : oxydation de la sulfodi(nitrophényl)-carbamide par le bioxyde de plomb (aiguilles jaunes fondant au delà de 100°);

Losanitch² : action de l'iode, en excès, en solution

¹ *D. ch. G.*, 2^e p., t. VII, p. 1235.

² *Ibid.*, t. XVI, p. 50.

alcoolique sur la di(nitrophényl)thiocarbamide (aiguilles jaunes fondant à 233°);

H. Richter¹ : action de l'oxychlorure de carbone sur la métanitriline ;

Curtius² : action de l'acide azotique concentré sur la diphénylcarbamide (aiguilles jaunes fondant à 247-250°) ;

A. Struve et Radenhausen³ : action de l'eau bouillante sur la métanitrobenzazide (petites aiguilles jaune clair fondant à 234°).

De cet historique il ressort nettement :

1° Que les points de fusion de la di(nitro3-phényl)-carbamide symétrique donnés par ces différents auteurs ne concordent pas entre eux ;

2° Que la couleur jaune de ce même produit est la seule qui fut constatée par mes devanciers.

Or, la masse réactionnelle brute, résultant de l'action de la métanitriline, soit sur l'oxychlorure de carbone, soit sur le carbonate de phényle, revêt des aspects extérieurs bien distincts, suivant qu'elle résulte de l'emploi de l'un ou de l'autre de ces deux procédés.

Préparée par l'oxychlorure de carbone, la di(nitro3-phényl)carbamide se présente, après quelques lavages au benzène froid, puis à l'eau bouillante, sous la forme d'une poudre amorphe d'un blanc très légèrement jaunâtre.

¹ Inaugural-Dissertation; Bâle, 1893.

² *Journ. f. prakt. ch.*, t. CLX, p. 213; 1895.

³ *Ibid.* t. CLX. p. 227; 1895.

Préparée par le carbonate de phényle, elle constitue une poudre cristalline d'un très beau jaune.

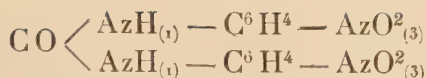
Cette différence, si grande et si nette, d'aspect et de couleur des deux produits bruts, parfaitement homogènes, et provenant de deux réactions s'effectuant à des températures et dans des conditions différentes, attirèrent tout particulièrement mon attention. Tout d'abord, je pensai avoir affaire à deux corps ne possédant pas la même composition; pour confirmer cette opinion par l'analyse, je purifiai les produits séparément en les faisant cristalliser, par refroidissement, dans l'alcool à 95°.

Or, au lieu de me trouver en présence de cristallisations homogènes, je distinguai, au sein de l'alcool coloré assez fortement en jaune, un mélange de cristaux jaunés et d'aiguilles blanches.

Après séparation de ces cristaux par le filtre, je soumis les liqueurs alcooliques mères à l'évaporation spontanée, à froid. Elles abandonnèrent, dans les deux cas, une seule sorte de lamelles jaune clair, ne ressemblant aucunement, ni aux aiguilles blanches ni aux cristaux jaunes des cristallisations précédentes.

Après de longues et pénibles recherches, je parvins à trouver, non sans difficultés, les conditions de formation et de stabilité de ces trois formes cristallines distinctes¹, répondant toutes à la formule :

¹ Cette étude fera l'objet d'une partie du chapitre IV de ce mémoire.



Les analyses suivantes confirment cette composition :

	I	II	III	IV	V
Matière. . .	0gr4618.	0gr4200.	0gr2351.	0gr2156.	0gr2208.
H ² O. . . .	0, 1514.	0, 1337.	»	»	»
C O ²	0, 8763.	0, 7895.	»	»	»
Az.	»	»	39 ^{cc} 15 à 18°.	36 ^{cc} à 18°.	36 ^{cc} 35 à 21°.
Pression.	»	»	750 ^{mm} 3 à 17°.	743 ^{mm} 7 à 18°.	751 ^{mm} 6 à 21°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.					Calculé.
	I	II	III	IV	V	
C.	51,75.	51,26.	»	»	»	51,65.
H.	3,64.	3,53.	»	»	»	3,31.
Az	»	»	18,91.	18,79.	18,54.	18,45.

Les analyses I, III se rapportent à la modification blanche.

Les analyses II, IV se rapportent à la modification jaune obtenue par refroidissement.

L'analyse V se rapporte à la modification jaune obtenue à froid, par l'évaporation spontanée des solutions alcooliques.

Ces trois corps se transforment l'un dans l'autre avec la plus grande facilité ; ils fondent à la même température : 242°. Ils sont tous les trois insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool à 95° (0gr 57 % à la température de 22°), un peu plus solubles dans l'acide acétique cristallisable, surtout à l'ébullition, assez solubles dans le nitrobenzène bouillant.

Cette isomérisie se limite-t-elle aux carbamides

nitrées, ou est-elle capable de persister au delà de ces composés, par exemple dans les dérivés aminés qu'elles engendrent par réduction?

C'est une question que j'ai essayé de résoudre.

Mais d'une part, les difficultés de manipulation que présente l'hydrogénation de ces corps nitrés, et, d'autre part, la facilité avec laquelle ces corps se transforment l'un dans l'autre, constituèrent un sérieux obstacle dans la voie que je me proposais de suivre.

La di(nitro3-phényl)carbamide obtenue par évaporation spontanée, à froid, de ses solutions alcooliques mères, en petites lamelles jaunes, transparentes, n'est stable, en effet, que jusque vers 40°, température à laquelle ces lamelles deviennent opaques, puis blanches. Cet état correspond alors à la di(nitro3-phényl)-carbamide obtenue en longues aiguilles blanches, par refroidissement de ses solutions alcooliques réalisées à l'ébullition. Ce corps n'est lui-même stable que jusque vers 180°. A cette température, il perd peu à peu sa transparence et devient opaque, puis nettement jaune. Ce troisième état correspond à la di(nitro3-phényl)-carbamide obtenue en cristaux prismatiques jaunes, simultanément avec la forme blanche, par refroidissement des mêmes solutions alcooliques.

Di(amino3-phényl)carbamide

Comme ces trois di(nitro3-phényl)carbamides sont surtout stables à la température ordinaire, j'essayai de les hydrogéner par un procédé qui pouvait me permettre d'opérer à froid. Mais malheureusement

toutes mes tentatives dans ce sens n'ont abouti qu'à des insuccès. La méthode de réduction qui m'a permis de passer facilement, et avec des rendements satisfaisants, de ces nitrocarbamides aux aminocarbamides correspondantes, est celle qui est basée sur l'emploi de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant. Mais la température de cette réaction étant voisine de 100° , il m'était dès lors impossible de songer à réduire mes petites lamelles jaunes, si fragiles, sans altérer profondément leur constitution moléculaire et les transformer, dans le cours même de l'opération, en l'un ou l'autre de ses deux isomères.

J'abandonnai donc ce projet, et je limitai mes tentatives de réduction aux deux di(nitro3-phényl)carbamides présentant comme limite supérieure de stabilité, l'une la température de 180° et l'autre celle de 242° .

Ces deux corps me semblaient ainsi capables de subir l'action, quoique encore violente, des agents d'hydrogénation, sans avoir à risquer les chances d'une désorganisation intramoléculaire.

Il n'en fut rien ! En effet, bien que la réduction de ces substances (modification blanche et modification jaune, obtenues toutes deux par refroidissement de leurs solutions alcooliques) ait marché avec assez de régularité, les bases qui en ont résulté, ainsi que leurs chlorhydrates et leurs combinaisons stanniques, sont à tous les points de vue absolument identiques.

Dans l'un ou dans l'autre cas, la réduction suit le même processus. Le corps nitré se dissout peu à peu

dans le liquide acide. Il faut avoir soin toutefois, si l'on veut obtenir de bons rendements, de n'ajouter de nouvelles quantités de substances à réduire, que lorsque le produit de l'addition précédente est entièrement réduit, ce que l'on reconnaît facilement à la limpidité de la liqueur stannique.

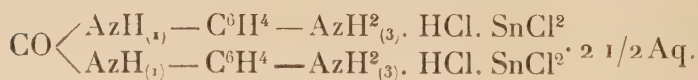
L'opération terminée, on ajoute à la solution son volume d'eau distillée bouillante, on filtre le tout (en usant d'un entonnoir à filtration chaude) et on abandonne le liquide clair, au repos, jusqu'à complet refroidissement.

a) *Dérivé stannique*. — Une cristallisation abondante ne tarde pas à se produire.

Il se dépose de longues aiguilles soyeuses atteignant parfois plusieurs centimètres de long, dissociables par l'eau pure, au même titre que le dérivé stannique provenant de la di(amino2-phényl)carbamide précédemment étudiée.

On purifie facilement ce corps en le faisant recristalliser dans l'eau bouillante aiguisée par l'acide chlorhydrique où il est très soluble.

Qu'on parte de la di(nitro3-phényl)carbamide blanche, ou de la di(nitro3-phényl)carbamide jaune dont j'ai précédemment parlé, le dérivé stannique provenant de leur réduction affecte la même composition chimique et répond à la même formule qui est la suivante :



Analyses :

	I	II	III	IV
Matière. . .	0 ^{gr} 3620.	0 ^{gr} 2625.	0 ^{gr} 3322.	0 ^{gr} 3250.
H ² O. . .	0, 0972.	0, 0628.	»	»
CO ² . . .	0, 3048.	0, 2202.	»	»
Az . . .	»	»	25 ^{cc} 3 à 22°.	24 ^{cc} 9 à 23°.
Pression.	»	»	753 ^{mm} à 22°.	751 ^{mm} à 23°.
AgCl . .	»	»	»	»
SnS . . .	»	»	»	»
	V	VI	VII	VIII
Matière. . .	0 ^{gr} 3980.	0 ^{gr} 3915.	0 ^{gr} 6247.	0 ^{gr} 6869.
H ² O. . .	»	»	»	»
CO ² . . .	»	»	»	»
Az . . .	»	»	»	»
Pression.	»	»	»	»
AgCl . .	0, 5013.	0, 4964.	»	»
SnS . . .	»	»	0, 2715.	0, 3030.

Soit en centièmes :

	Trouvé								Calculé
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	—
C . .	22,96.	22,87.	»	»	»	»	»	»	22,51.
H . .	2,98.	2,65.	»	»	»	»	»	»	2,30.
Az . .	»	»	8,51.	8,49.	»	»	»	»	8,08.
Cl . .	»	»	»	»	31,13	31,38.	»	»	30,44.
Sn . .	»	»	»	»	»	»	34,09.	34,64.	34,05.

Les analyses I, III, V, VII correspondent au composé stannique dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide blanche.

Les analyses II, IV, VI, VIII correspondent au composé stannique dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide jaune.

J'ai dosé l'eau de cristallisation dans ce composé,

par pesées successives avant et après sa dessiccation dans le vide, en présence de potasse et d'acide sulfurique.

Le composé stannique dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide blanche m'a ainsi donné les résultats suivants :

			Moyenne	Calculé pour $2\frac{1}{2}$ H ₂ O
1870117	ont perdu dans le vide	0870655 ; soit o/o : 6,47.		
1, 2159	—	0, 0823 ; — : 6,76.	6,65.	6,48.
1, 8079	—	0, 1892 ; — : 6,73.		

Le composé stannique dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide jaune, m'a de même donné les résultats suivants :

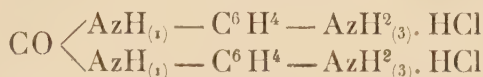
			Moyenne	Calculé pour $2\frac{1}{2}$ H ₂ O
1872474	ont perdu dans le vide	0870813 ; soit o/o : 6,51.		
2, 8220	—	0, 1854 ; — : 6,54.	6,52.	6,48.

Ces deux dérivés stanniques, identiques en tout point quant à leur composition chimique, présentent les mêmes analogies au point de vue physique et cristallographique.

Tout porte donc à croire que l'action trop brutale de l'acide chlorhydrique bouillant, en présence de l'étain, sur les différentes modifications cristallographiques de la di(nitro3-phényl)carbamide, a pour but de ramener toutes ses formes isomériques à une seule qui est la plus stable, et qui correspond, après l'action de l'hydrogène naissant, à la di(amino3-phényl)carbamide, que je vais décrire ainsi que son chlorhydrate.

b) *Base*. — Les dérivés stanniques précédents, obtenus à partir de chacune des deux di(nitro3-phényl)carbamides stables au-dessus de 100°, ont été

décomposés par l'acide sulfhydrique qui a précipité l'étain. Le sulfure a été séparé par le filtre; la liqueur claire sulfhydrique a été concentrée dans le vide, au bain-marie, jusqu'à commencement de cristallisation. Par refroidissement, elle a donné de petits cristaux blancs, assez solubles dans l'eau froide, ne fondant pas sans décomposition, et correspondant à la formule :



Les chlorhydrates correspondant à chacun des deux dérivés stanniques sont identiques au point de vue cristallographique et au point de vue chimique, comme le confirment les analyses suivantes :

	I	II	III	IV	V	VI
Matière .	0,83313.	0,83578.	0,822006.	0,82416.	0,833993.	0,822883.
H ² O . .	0,1635.	0,1841.	»	»	»	»
CO ² . .	0,6050.	0,6460.	»	»	»	»
Az . . .	»	»	32cc à 18°. 39cc à 19°.	»	»	»
Pression	»	»	753 ^{mm} à 18°. 753 ^{mm} à 19°.	»	»	»
AgCl . .	»	»	»	»	0,3643.	0,2670.

Soit en centièmes :

	Trouvé						Calculé
	I	II	III	IV	V	VI	—
C. . .	49,80.	49,24.	»	»	»	»	49,52.
H. . .	5,48.	5,71.	»	»	»	»	5,07.
Az . .	»	»	18,19.	18,38.	»	»	17,77.
Cl . .	»	»	»	»	22,64.	22,90.	22,53.

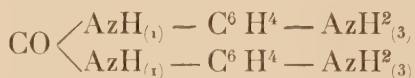
Les analyses I, III, V, correspondent au chlorhydrate dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide blanche.

Les analyses, II, IV, VI, correspondent au chlorhydrate dérivé de la di(nitro3-phényl)carbamide jaune (cristaux).

A l'effet de vérifier l'identité absolue de ces deux

corps, j'ai traité leurs dissolutions aqueuses par les réactifs suivants : sulfomolybdate de sodium ; phosphomolybdate de sodium ; réactif de Marmité ; iodure de cadmium à 10 % ; chlorure de nickel à 10 % ; chlorure de manganèse à 10 % ; chlorure de zinc à 10 % ; bichlorure de mercure en solution alcoolique à 10 % ; sulfate de sodium à 10 % ; ammoniacque.

Chacun de ces réactifs a déterminé, dans le cas des deux chlorhydrates, les mêmes précipitations, ce qui tend à prouver que les bases qui leur correspondent possèdent des propriétés chimiques identiques. L'ammoniacque, en particulier, a produit un précipité blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool à 95°C. bouillant, qui fond à 208-209° et répond, dans les deux cas, à la formule :



Analyses :

	I	II	III	IV
Matière	0,872554.	0,872033.	0,870987.	0,871086.
H ² O	0, 1451.	0, 1066.	»	»
CO ²	0, 6033.	0, 4788.	»	»
Az.	»	»	20,001 à 17°.	22,006 à 16°.
Pression	»	»	753 ^{mm} 3 à 17°.	738 ^{mm} 2 à 16°.

Soit en centièmes :

	Trouvé				Calculé
	I	II	III	IV	
C.	64,42.	64,23.	»	»	64,46.
H	6,31.	5,82.	»	»	5,78.
Az	»	»	23,33.	23,48.	23,14.

Les analyses I et III se rapportent à la di(amino3-

phényl)carbamide dérivée de la di(nitro3-phényl)carbamide blanche.

Les analyses II et IV se rapportent à la di(amino3-phényl)carbamide dérivée de la di(nitro3-phényl)carbamide jaune.

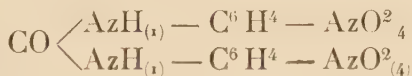
Ces résultats prouvent que ces deux corps possèdent la même composition chimique. Ils ont également tous les deux, les mêmes propriétés cristallographiques et les mêmes propriétés optiques.

Di(nitro4-phényl)carbamide symétrique

J'ai préparé ce corps par l'action de la paranitraniline, soit sur l'oxychlorure de carbone, soit sur le carbonate de phényle, dans les conditions que j'ai antérieurement décrites. Il se présente sous la forme de fines aiguilles jaune clair, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool bouillant (1 % environ) et dans l'acide acétique cristallisable également bouillant, un peu plus solubles dans un mélange bouillant d'acide acétique cristallisable et d'acide azotique :

AzO³H à 42°B. 350 grammes.
CH³COOH cristallisable . . 170 —

Ces aiguilles se subliment sans fondre, au delà de 310°. Ce corps répond à la formule :



Analyse :

	I	II	III
Matière	0gr2975.	0gr1997.	0gr1856.
H ² O	0, 0931.	0, 0655.	»

CO ²	0,5667.	0,3810.	»
Az.	»	»	31cc2 à 20°.
Pression.	»	»	749 ^{mm} 5 à 20°.

Soit en centièmes :

	Trouvé			Calculé
	I	II	III	—
C	51,95.	52,03.	»	51,65.
H	3,47.	3,64.	»	3,31.
Az	»	»	18,87.	18,54.

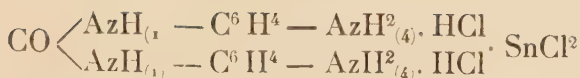
Di(amino4-phényl)carbamide symétrique

a) *Dérivé stannique.* — Dans un mélange bouillant de :

HCl à 23°B.	20 grammes.
Sn en plaquettes	6 —

placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute, par petites portions successives, 5 grammes de di(nitro4-phényl)carbamide, finement pulvérisée. Lorsque le corps nitré est entièrement dissous et que la liqueur stannique est limpide, on ajoute 40 à 50 centimètres cubes d'eau bouillante, puis on filtre à chaud et on laisse complètement refroidir le liquide clair. Il se forme alors, au sein de la solution stannique, de petites lamelles d'un blanc légèrement jaunâtre, que l'on purifie, avec facilité, en les faisant recristalliser dans l'eau bouillante acidifiée par l'acide chlorhydrique, car l'eau pure les décompose, de même que les composés stanniques des deux diphenylcarbamides ortho- et méta-diaminées.

Ce corps ne renferme qu'une molécule de chlorure stanneux. Il répond à la formule :



Analyse :

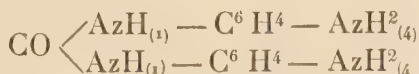
Matière	0 ^{gr} 3527.
Az	35 ^{cc} à 19°.
Pression	746 ^{mm} à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	11,16.	11,11.

b) *Base*. — La solution aqueuse, légèrement acidifiée, a été traitée par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à reflux, de façon à précipiter l'étain à l'état de sulfure. Après séparation de ce dernier par le filtre, la solution sulfhydrique a été concentrée dans le vide, au bain-marie, jusqu'à commencement de cristallisation.

Après refroidissement, elle a abandonné de petits prismes blancs, très solubles dans l'eau, et correspondant au chlorhydrate de di(amino4-phényl)carbamide. La solution aqueuse de ce corps a été additionnée d'ammoniaque. Il s'est ainsi formé, par précipitation, de fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante, davantage dans l'alcool bouillant, qui se subliment sans fondre, vers 310° et répondent à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1044.
Az	22 ^{cc} 4 à 20°.
Pression	741 ^{mm} à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	23,82.	23,14.

Cette base est connue. MM. Schiff et Ostrogovich¹ l'ont en effet obtenue, en faisant réagir l'urée sur l'acétylphénylènediamine, et en saponifiant par l'eau et l'acide chlorhydrique bouillant, la bisacétamidodiphénylcarbamide ainsi obtenue.

MM. Fleischer et Nemes² l'ont également préparée en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, la tétranitrodiphénylcarbamide résultant de l'action préalable de l'acide azotique sur la diphénylurée. Ils ont aussi isolé le dérivé stannique que j'ai préparé et ont constaté dans les eaux mères de la paraphénylène-diamine. Leur dérivé nitré, qu'ils n'ont pas réussi à isoler à l'état de pureté, leur a donné, comme pourcentage en carbone et en hydrogène, des chiffres intermédiaires entre la tétranitrodiphénylcarbamide et le tétranitroazoxybenzène.

Ayant obtenu, dans la réduction de ce dérivé nitré, simultanément de la di(aminophényl)carbamide et de la paraphénylène-diamine, ils en ont conclu :

1° *Que deux groupes (AzO²) de la tétranitrodiphénylcarbamide disparaissaient dans la réduction ;*

2° *Que la présence de la paraphénylène-diamine dans les produits de cette réduction, attestait la formation de tétranitroazoxybenzène dans l'action de l'acide azotique sur la diphénylcarbamide.*

¹ Lieb. Ann. ch., t. CCXIII, p. 377.

² D. ch. G., t. X, p. 1295.

Or, dans une opération au cours de laquelle j'effectuais la réduction de la di(nitro4-phényl)carbamide, il m'est arrivé, parce que la réaction avait été trop rapide et trop violente, de retirer uniquement de la solution stannique de la paraphénylène-diamine.

L'analyse du chlorhydrate m'a donné les nombres suivants :

Matière	0 ^{gr} 2464.
Az	34 ^{cc} 1 à 16°.
Pression	749 ^{mm} 1 à 15°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	15,85.	15,46.

Ayant préparé cette di(nitro4-phényl)carbamide au moyen du carbonate de phényle et de la paranitraniline, il m'est permis de conclure que, dans la préparation de MM. Fleischer et Nemes, la présence de la paraphénylène-diamine n'est pas invariablement liée à la présence du tétranitroazoxybenzène. L'hypothèse émise par ces chimistes, dans le but d'expliquer la synthèse du tétranitroazoxybenzène, à partir de la diphénylcarbamide et de l'acide azotique n'est donc pas rationnelle.

Je dois d'ailleurs, pour confirmer cette remarque, indiquer que dans toutes les réductions des carbamides aromatiques nitrées dont je viens de parler, j'ai constaté, dans les liqueurs mères, après la séparation des dérivés stanniques, la présence plus ou moins grande de phénylène-diamine. Je ne l'ai pas chaque fois isolée, mais j'en ai facilement constaté l'existence.

DI(NITROTOLYL) ET DI(AMINOTOLYL)CARBAMIDES

Les di(nitrotolyl) et les di(aminotolyl)carbamides étaient très incomplètement connues. A. Perkin¹ est le seul auteur que j'aie rencontré dans la littérature, dont les recherches présentent quelques points de commun avec la préparation de ces corps. Il décrivit, en effet, une di(nitroparatolyl)urée qu'il obtint par l'action de l'acide azotique, de D. 1,4, sur la diparatolylguanidine, et la di(aminoparatolyl)urée correspondante qu'il prépara par l'action de l'étain et l'acide chlorhydrique sur la di(nitroparatolyl)urée.

Toutefois, les constantes physiques des deux corps qu'il a ainsi isolés ne concordent avec aucune de ceux que j'ai obtenus.

De plus, les positions relatives dans le noyau aromatique des groupes (AzO^2) par rapport au groupement (AzH), n'ont pas été fixées.

Appliquant aux nitrotoluidines, les mêmes méthodes qui, avec les nitranilines, m'ont permis d'obtenir les di(nitrophényl)carbamides, j'ai réussi à préparer toute une série de di(nitrotolyl)carbamides nouvelles. Mais la préparation de ces corps s'effectue avec des rendements très variables, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre de ces méthodes.

Le procédé à l'oxychlorure de carbone m'a donné des rendements assez satisfaisants quoiqu'un peu infé-

¹ *Chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 698.

rieurs à ceux que j'ai obtenus dans la préparation des di(nitrophényl)carbamides.

Quant au procédé au carbonate de phényle, il m'a donné, dans tous les cas, des rendements très inférieurs et des produits bien moins purs.

J'ai également étudié l'action des réducteurs sur ces corps nitrés ; je donnerai le résultat de ces recherches en parlant de chacun d'eux ; mais j'indiquerai tout de suite que les di(aminotolyl)carbamides ne donnent pas de combinaisons moléculaires avec le chlorure stanneux, comme le font les di(aminophényl)carbamides, ainsi que je l'ai montré.

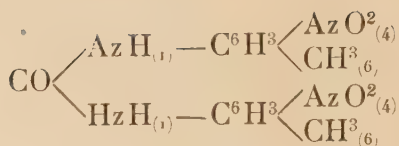
De plus, la réduction des ces ditolylcarbamides nitrées est beaucoup plus difficile à réaliser que celle de leurs homologues inférieurs. Dans certains cas même, il m'a fallu renoncer à cette tentative.

Di(nitro4-méthyl6-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la nitro5-toluidine^{1,2}, que l'on fait réagir, soit sur l'oxychlorure de carbone, soit sur le carbonate de phényle.

Cristallisé dans l'acide acétique cristallisable bouillant, ce corps se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool mais assez solubles dans l'acide acétique, le nitrobenzène, bouillants.

Il fond, en se sublimant, vers 305-310° et répond à la formule.



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1998.
Az.	30 ^{cc} à 19°.
Pression	750 ^{mm} à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	16,97.	16,96.

Di(amino4-méthyl6-phényl)carbamide symétrique

La di(amino4-méthyl6-phényl)carbamide symétrique s'obtient par la réduction de la carbamide nitrée correspondante au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant. Mais le processus de cette réduction ne ressemble en rien à celui des réductions que j'ai précédemment étudiées.

Tout d'abord, la di(amino4-méthyl6-phényl)carbamide ne donne pas de combinaison moléculaire avec le chlorure stanneux. De plus, son chlorhydrate est sensiblement insoluble dans la liqueur stannique acide provenant de l'hydrogénation.

En raison de cela, ce chlorhydrate cristallise au sein du liquide réactionnel au fur et à mesure qu'il se produit. Il serait donc illusoire de donner comme indice de la fin de la réduction la dissolution totale du corps nitré, accusée par la limpidité de la solution réductrice.

Cette opération, dont je n'ai pas encore rencontré d'exemples, se réalise de la façon suivante :

On ajoute peu à peu et par petites portions à la fois, la di(nitro4-méthyl6-phényl)carbamide finement pulvérisée, à un mélange bouillant composé de dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré (23° B.) et de la quantité d'étain en plaquettes exigée par l'équation de réduction.

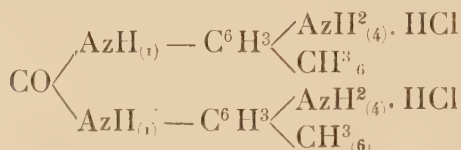
Le corps nitré s'imprègne peu à peu du liquide acide et tombe au fond du ballon. Là, il subit l'action de l'hydrogène naissant. Les premières portions de la base formée se dissolvent d'abord dans la solution fortement chlorhydrique ; mais à cause de la très faible solubilité dans la liqueur stannique, du chlorhydrate ainsi obtenu, celui-ci ne tarde pas à cristalliser en fines paillettes, au sein de la solution bouillante. Il monte alors à la surface du liquide, où il forme une pellicule surnageante cristalline, très blanche, tandis que le corps nitré, non réduit, reste au fond du ballon où il forme un précipité d'un blanc jaunâtre et amorphe.

Cette différence de densité de la nitrocarbamide et de l'aminocarbamide, vis-à-vis la solution réductrice, permet de suivre facilement la réduction.

Lorsque tout le corps a disparu, on arrête l'ébullition et on laisse refroidir complètement. Le chlorhydrate de la base, que l'ébullition du liquide pouvait maintenir en solution, achève de précipiter. On sépare par le filtre les cristaux ainsi formés de la solution stannique ; on les lave rapidement, avec quelques centimètres cubes d'eau froide, afin de les débarrasser des

eaux mères qui les imprègnent (l'emploi de la trompe à vide facilite cette opération) ; on les purifie ensuite par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. Ces cristaux ne renferment pas d'étain. Ils constituent le chlorhydrate de di(amino4-méthyl6-phényl)carbamide, et se présentent sous la forme de petits prismes blancs, moins solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

	I	II
Matière . . .	0 ^{gr} 2232.	0 ^{gr} 3897.
Az	32 ^{cc} 7 à 18°.	»
Pression	753 ^{mm} 2 à 18°.	»
Ag Cl . . .	»	0 ^{gr} 3388.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I	II	
Az . . .	16,70.	»	16,32.
Cl . . .	»	21,27.	20,69.

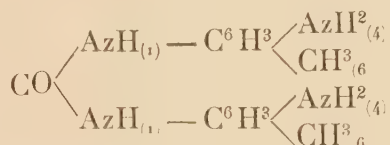
Le liquide stannique, ainsi privé du corps précédent, est concentré au bain-marie, à moitié de son volume, puis abandonné au refroidissement. Il laisse déposer encore quelques cristaux que j'ai identifiés aux précédents.

Si l'on pousse plus loin la concentration de la solu-

tion stannique, celle-ci abandonne, par refroidissement, des cristaux de chlorure stanneux presque purs.

Finalement les eaux mères, encore fortement acides, contiennent de la toluylène-diamine.

L'addition d'ammoniaque dans la solution aqueuse du chlorhydrate de di(amino 4-méthyl 6-phényl)carbamide précipite un corps blanc, assez soluble dans l'alcool à 95° C. bouillant, d'où il cristallise en petites aiguilles blanches, fondant à 264-265° et répondant à la formule :



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 0859.
Az	15 ^{cc} 9 à 20°.
Pression	756 ^{mm} à 20°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	20,97.	20,74.

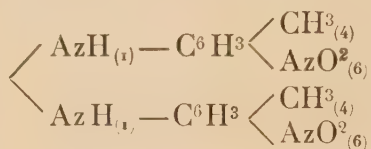
Di(nitro 6-méthyl 4-phényl)carbamide symétrique

La nitro 3-toluidine 1.4, de même que l'orthonitraniline, où les groupements (AzO²) et (AzH²) occupent la position *ortho*, l'un par rapport à l'autre, n'a pas d'action sur le carbonate de phényle. Mais par contre elle réagit avec une grande facilité sur l'oxychlorure de carbone, dans les conditions générales que

j'ai déterminées au commencement de ce chapitre, pour donner la di(nitro6-méthyl4-phényl)carbamide.

Ce corps se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, assez solubles dans le benzène et dans l'alcool à 95° C., bouillants, mais davantage dans l'acide acétique cristallisable et dans le nitrobenzène, également bouillants.

Il fond à 244-245° et se sublime facilement à partir de cette température; il répond à la formule :



Analyse :

Matière.		0gr 1865.
Az		29 ^{cc} 1 à 19°.
Pression.		748 ^{mm} à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	17,52.	16,96.

Di(amino6-méthyl4-phényl)carbamide symétrique

La di(nitro6-méthyl4-phényl)carbamide symétrique reste inattaquée au sein de l'acide chlorhydrique bouillant, en présence de l'étain ou d'une solution chlorhydrique bouillante de chlorure stanneux.

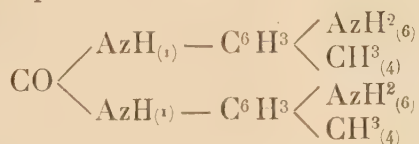
Je suis néanmoins parvenu à la réduire dans les conditions suivantes :

On dissout, à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 1 gramme de carbamide nitrée dans un mélange de 150 cc. d'acide acétique cristallisable et 50 cc. d'eau, puis on ajoute, par petites portions, 2 grammes de zinc en poudre, en maintenant constamment une légère ébullition.

Dès qu'une petite portion de la solution ne précipite plus par addition d'un grand excès d'eau, on renverse le réfrigérant et on distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli 150 cc. On laisse refroidir le résidu de la distillation. On obtient un liquide brun foncé, que l'on additionne de deux fois son volume d'eau puis d'un léger excès d'ammoniaque. On filtre, on lave le précipité obtenu à l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau chlorhydrique. On décolore cette solution par le noir animal et on la traite à nouveau par l'ammoniaque. Le précipité est finalement lavé à l'eau froide, puis mis à cristalliser dans l'alcool à 95° C. bouillant.

On obtient ainsi de fines aiguilles blanches, se sublimant avant de fondre, insolubles dans l'eau, le chloroforme, le benzène, difficilement solubles dans l'alcool bouillant.

Ce corps répond à la formule :



Analyse :

Matière.		0gr 0666.
Az.		12 ^{cc} 4 à 15°.
Pression.		745 ^{mm} à 15°.

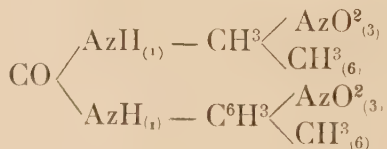
Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	21,30.	20,74.

Di(nitro3-méthyl6-phényl)carbamide symétrique

S'obtient par l'action de la nitro4-toluidine_{1.2}, soit sur l'oxychlorure de carbone, soit sur le carbonate de phényle. Cristallisée, par refroidissement, dans l'acide acétique cristallisable, elle se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool à 95° C., davantage dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps fond vers 300-305°, en se sublimant, et répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 1939.
Az	28 ^{cc} 518°.
Pression	751 ^{mm} 4 à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	16,72.	16,96.

Di(amino3-méthyl6-phényl)carbamide symétrique

La di(nitro3-méthyl6-phényl)carbamide symétrique se dissout avec facilité, à chaud, dans le mélange

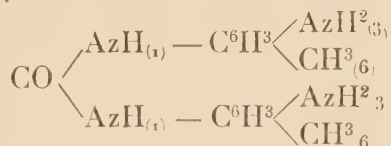
réducteur composé d'étain et d'acide chlorhydrique, suivant les conditions réactionnelles que j'ai indiquées précédemment, à propos de la préparation des di(amino-phényl)carbamides.

La solution stannique, filtrée, ne cristallise pas, par refroidissement, même après concentration.

On l'étend d'eau et on en précipite l'étain par l'acide sulfhydrique. Après avoir séparé par le filtre le sulfure formé, on distille la solution dans le vide, au bain-marie, de façon à enlever toute trace d'acide chlorhydrique, puis on l'additionne d'ammoniaque en léger excès. Il se forme un précipité blanc, qu'on purifie en le faisant cristalliser, par refroidissement, dans l'alcool à 95° C.

On obtient ainsi des aiguilles blanches, microscopiques, insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, très difficilement solubles dans l'alcool à 95°C., même bouillant.

Ce corps ne fond pas sans décomposition et répond à la formule :



Analyse :

	I	II
Matière. .	0 ^{gr} 1744.	0 ^{gr} 1028.
Az . . .	30 ^{cc} 6 à 18°.	18 ^{cc} 3 à 20°.
Pression.	760 ^{mm} 3 à 19°.	750 ^{mm} 3 à 20°.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I	II	—
Az. . . .	20,19.	20,01.	20,74.

Di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamide symétrique

S'obtient à partir de la nitro2-toluidine_{1.4}, sur l'oxychlorure de carbone ou sur le carbonate de phényle.

Toutefois, le procédé au carbonate de phényle donne, dans ce cas, de bien mauvais rendements et un produit réactionnel très impur, par suite d'une carbonisation partielle de la masse.

Le corps brut provenant du procédé à l'oxychlorure de carbone, lavé au benzène froid puis à l'eau chaude, de façon à éliminer toute trace d'acide, constitue une poudre amorphe, d'un blanc très légèrement jaunâtre, assez soluble dans l'alcool à 95° C., l'acide acétique cristallisable, l'éther acétique, bouillants.

La solution alcoolique de cette substance, saturée à l'ébullition et filtrée chaude, abandonne, par refroidissement, un mélange de cristaux jaunes et d'aiguilles blanches.

La solution dans l'acide acétique, également saturée à l'ébullition et filtrée bouillante, donne, par refroidissement, des lamelles blanches.

Enfin, sa solution dans l'éther acétique, réalisée dans les mêmes conditions que les deux précédentes, donne de petits prismes jaunes.

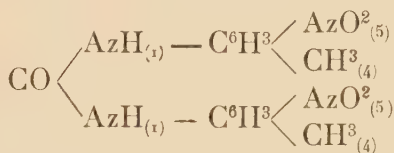
Ces corps, de coloration et de cristallisation nettement différentes, fondent identiquement à la même température : 251-252°, et donnent à l'analyse les mêmes résultats :

	I (Corps jaune)	II (Corps blanc)
Matière .	0 ^{gr} 2333.	0 ^{gr} 2372.
Az . . .	35 ^{cc} 15 à 19°.	35 ^{cc} 7 à 19°.
Pression.	745 ^{mm} 5 à 18°.	751 ^{mm} à 19°.

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé
	I	II	
Az . . .	17,02.	17,03.	16,96.

Ils répondent à la formule générale :



De plus, on peut passer facilement du corps blanc au corps jaune, et réciproquement. Il suffit, pour cela, de changer de dissolvant.

Bref, l'existence, pour ce corps, d'un cas d'isomérisie identique à celui que j'ai rencontré à propos de la di-(nitro3-phényl)carbamide n'est pas douteux.

Pour trancher cette question, j'ai entrepris une série de recherches qui trouveront place dans le chapitre IV de ce mémoire.

Cependant, je dois dès maintenant avouer que, malgré tous mes efforts, qui furent pourtant puissamment secondés par les savants conseils des maîtres sous la direction desquels j'ai travaillé, mes recherches furent infructueuses.

Sur ce point très intéressant, mon travail se limite aux essais de réduction tentés sur ces deux nitrotolyl-carbamides et dont je parlerai maintenant.

Les deux di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamides ont été séparément soumises à l'action de l'étain et l'acide chlorhydrique bouillant, dans les conditions particulières que je vais indiquer et qui seules m'ont donné des rendements satisfaisants.

On porte à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, un mélange de 2 grammes de di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamide et de 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (23°B.) puis on ajoute peu à peu l'étain par petites portions.

La réduction est lente et difficile. Lorsque le corps nitré est entièrement dissous, on filtre à chaud puis on laisse refroidir la solution stannique. De petits cristaux se déposent et en faible quantité. On les sépare des eaux mères, et on les purifie en les faisant recristalliser dans l'eau bouillante acidifiée par l'acide chlorhydrique.

On étend d'eau la solution stannique et on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique. Lorsque le sulfure d'étain est entièrement précipité, on le sépare par filtration, et on concentre la solution en la distillant dans le vide jusque vers 40 ou 50 centimètres cubes. Elle est alors fortement colorée en rouge brun.

L'addition d'ammoniaque y produit un précipité brun sale, qu'il m'a été impossible de purifier assez complètement pour en faire une analyse exacte, mais qui possède tous les caractères des toluylènes-diamines.

Les cristaux qui se sont déposés, par refroidissement, de la liqueur stannique, se présentent sous la forme de petites aiguilles d'un blanc jaunâtre, peu solubles dans

l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante.

Ils ne renferment pas d'étain dans leur constitution et ne fondent pas sans se décomposer.

Ces caractères physiques s'appliquent aussi bien au produit de la réduction de la nitrotolylcarbamide cristallisée en lamelles blanches, qu'au produit de la réduction de la nitrotolylcarbamide cristallisée en petits prismes jaunes.

Ils ont donné à l'analyse des résultats identiques. La moyenne des nombres trouvés est la suivante :

Az %.		14,28.
Cl %.		19,50.

Or ces pourcentages ne correspondent pas exactement à un corps nettement défini. Lors de la première publication de ces résultats ¹, je pensais avoir affaire (d'après les dosages d'azote effectués sur cette substance) au chlorhydrate de la a-monitro5-b-monoamino5-a-b-diméthyl4-diphénylcarbamide, qui exige 14,43% d'azote. Mais à ce moment je possédais si peu de substance, étant donné la faiblesse de mes rendements, qu'il me fut impossible de faire le dosage du chlore et d'isoler la base correspondant à ce chlorhydrate. Depuis, non sans de grandes difficultés, j'ai réussi à obtenir ce corps en un peu plus grande quantité, ce qui m'a permis de mieux l'étudier.

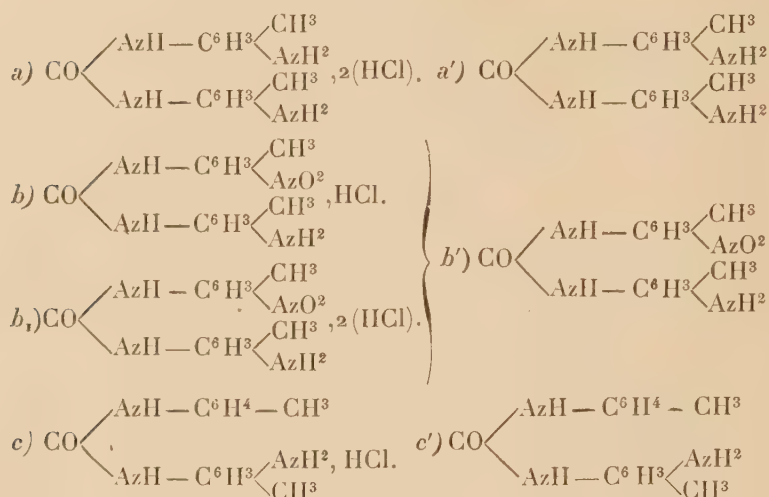
J'ai traité par l'ammoniaque la solution aqueuse de ce chlorhydrate. J'ai ainsi isolé une base qui, après purification par cristallisation dans l'alcool à 40°C. bouillant, se présente sous la forme de fines aiguilles

¹ *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 664; 1899.

blanches, fondant à 237-238° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Az % moyenne des résultats : 18,94.

Les formules auxquelles ces corps peuvent répondre sont les suivantes :



Comparons maintenant les pourcentages que j'ai obtenus avec les nombres théoriques correspondant aux corps représentés par ces formules :

	Calculé				Trouvé Moyenne des résultats.)
	(a)	(b)	(b ₁)	(c)	
Az % . .	16,32.	16,66.	15,05.	14,43.	14,28.
Cl % . .	20,69.	10,41.	19,35.	12,02.	19,50.
	(a')	(b')	(c')		
Az % . .	20,74.	18,66.	16,47.		18,94.

De cette comparaison, il est facile de déduire que, de toutes les formules précédentes celles qui correspondent le mieux à mes analyses sont :

La formule b_1 pour le chlorhydrate ;
la formule b' pour la base.

Il m'eût été nécessaire, pour trancher absolument cette question, d'avoir à mon service de plus grandes quantités de produits, afin de tenter sur eux des séparations par cristallisations fractionnées et de réaliser de nouvelles analyses sur les produits nouveaux ainsi obtenus. Mais la faiblesse des rendements m'a mis dans l'impossibilité de donner une solution à la question posée. C'est pourquoi j'ai dû limiter mes recherches et m'en tenir aux résultats indiqués.

J'ai tenté d'obtenir la di(amino5-méthyl4-phényl)-carbamide en changeant les conditions réactionnelles de la réduction. Pour cela, j'ai substitué à l'étain et l'acide chlorhydrique, le zinc et l'acide acétique¹. Dans ce cas, la réduction a dépassé les limites que je me proposais d'atteindre. La solution acétique, fortement colorée en rouge brun, m'a donné, par addition d'ammoniaque, en léger excès, un précipité brun sale qui présentait tous les caractères principaux d'une toluylène-diamine.

La réduction était donc profonde.

L'emploi du fer en présence de l'acide acétique, comme réducteur, m'a donné les mêmes résultats.

Les quantités de phénylène- et de toluylène-diamine formées pendant la réduction des nitrocarbamides aromatiques sont donc très variables suivant la nature

¹ J'ai effectué cette réduction dans les conditions particulières que j'ai déjà indiquées à propos de la préparation de la di(amino6-méthyl4-phényl)carbamide.

des agents réducteurs employés. Et l'on peut dire d'une façon générale, que la présence continuelle de ces diamines, et en quantités plus ou moins grandes dans les produits de cette réduction, rend un compte très exact de la violence avec laquelle l'hydrogène naissant a réagi sur le corps nitré primitif.

DI(NITROXYLYL)CARBAMIDES

Les di(nitroxylyl)carbamides étaient inconnues.

J'ai préparé ceux de ces corps qui correspondent aux deux nitroxylylcarbimides dont j'ai parlé dans le chapitre premier de ce mémoire.

Di(nitro2-diméthyl4.6-phényl)carbamide symétrique

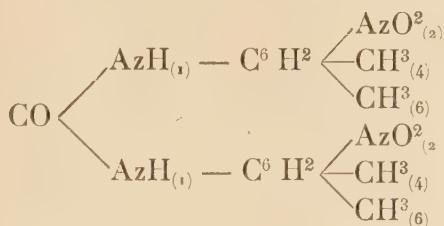
Cette carbamide s'obtient facilement par l'action de la nitro5-xylidine_{1.3.4} sur l'oxychlorure de carbone dans les conditions décrites au commencement de ce chapitre. Toutefois, les rendements sont moins élevés que dans la préparation des di(nitrotolyl) et des di(nitrophényl)carbamides.

L'action sur le carbonate de phényle de la nitro5-xylidine_{1.3.4}, en vue de l'obtention de cette même di(nitro2-diméthyl4.6-phényl)carbamide est négative, fait déjà constaté pour la nitro3-toluidine_{1.4} et l'orthonitriline où les deux groupements (AzO^2) et (AzH^2) occupent la position *ortho* l'un par rapport à l'autre.

Cristallisée dans l'acide acétique cristallisable bouillant, la di(nitro2-diméthyl4.6-phényl)carbamide se

présente sous la forme de petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool à 95° C., même bouillant, un peu plus solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Ce corps se sublime rapidement, sans fondre, vers 300°, et correspond à la formule :



Analyse :

Matière.		0 ^{gr} 1325.
Az		18 ^{cc} 5 à 22°.
Pression.		752 ^{mm} 3 à 22°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	15,58.	15,64.

Di(nitro3-diméthyl4.6-phényl)carbamide symétrique.

Ni le procédé à l'oxychlorure de carbone, ni le procédé au carbonate de phényle ne s'appliquent à la préparation de cette carbamide. Dans les deux cas, ou l'on régénère entièrement les corps primitifs, ou l'on ne retire que des produits altérés si l'on élève un peu trop la température.

J'ai dû, pour préparer ce corps, m'adresser au troi-

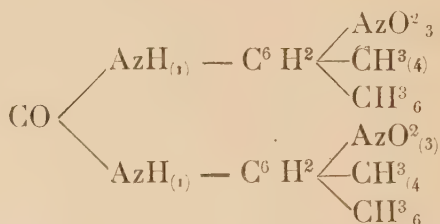
sième procédé que j'ai indiqué et qui est certes le plus général.

Il consiste, dans le cas présent, à faire réagir la nitro6-xylidine 1.3.4 (1 mol.) sur la nitro3-diméthyl4-6-phénylcarbimide (1 mol.), dans les circonstances réactionnelles énoncées au début de ce chapitre.

La di(nitro3-diméthyl4.6-phényl)carbamide symétrique ainsi préparée, est purifiée par cristallisation, dans le nitrobenzène bouillant qui constitue son meilleur dissolvant.

Elle se présente alors sous la forme d'aiguilles blanches, microscopiques, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther, le chloroforme, difficilement solubles dans l'alcool à 95° C., dans l'acide acétique cristallisable, même bouillants.

Ce corps ne fond pas avant de se sublimer. Il répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 1382.
Az.	19 ^{cc} 8 à 25°.
Pression.	752 ^{mm} 5 à 25°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az.	15,74.	15,64.

DINAPHTHYLCARBAMIDES

Seule l' α -dinaphtylcarbamide est connue.

MM. Delbos¹ et Zinin² l'ont obtenue par l'action de la chaleur sur l'oxalylnaphtalide; et M. Pagliani³ en chauffant un mélange d'urée et de chlorhydrate d' α -naphtylamine à 150-160°.

J'ai obtenu ces corps, avec de très bons rendements, par l'un quelconque des trois procédés que j'ai recommandés au commencement du chapitre III.

α -dinaphtylcarbamide

Ce corps constitue de fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 95° C. même bouillant, davantage dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Les auteurs l'ont décrit comme se sublimant avant de fondre, vers 270°; or, j'en ai déterminé très nettement le point de fusion (sur un bain de mercure chauffé directement) qui est 314-315°.

β -dinaphtylcarbamide

La β -dinaphtylcarbamide se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe. On l'obtient cristallisée, en la dissolvant dans l'acide acétique cristallisable bouillant et laissant refroidir cette solution. Elle con-

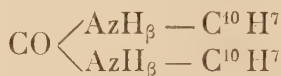
¹ *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. XXI, p. 68.

² *Lieb. Ann. Ch.*, t. CVIII, p. 229.

³ *D. ch. G.*, t. XII, p. 385.

stitue alors de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et difficilement solubles dans l'alcool 95°.

Ce corps fond en se décomposant, à 309-310° et répond à la formule :



Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 2155.
Az	16 ^{cc} 95 à 20°.
Pression	750 ^{mm} 5 à 20°.

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
Az	8,84.	8,97.

Remarque. — Il y a une petite modification à apporter dans l'application de la méthode au carbonate de phényle, en vue de la préparation de la β -dinaphtylcarbamide. Dans le cas présent, le chauffage à 200° ne suffit pas pour réaliser la double décomposition entre la β -naphtylamine et le carbonate de phényle. Il est nécessaire de porter le mélange à l'ébullition et de maintenir celle-ci pendant quelques minutes.

CHAPITRE IV

SUR UN NOUVEAU CAS D'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE MÉTA DES NITROCARBAMIDES AROMATIQUES SYMÉTRIQUES

Di(nitro3-phényl)carbamide

Nous avons vu, en parlant de la di(métanitrophényl)-carbamide, que ce corps se présente sous trois aspects physiques bien différents, suivant ses conditions de formation et surtout de cristallisation.

Tout d'abord, malgré l'identité de leurs points de fusion, je pensais avoir affaire à des corps impurs ou de composition chimique différente, hypothèse que l'analyse élémentaire ne tarda pas à me faire rejeter.

Une étude un peu plus approfondie de ces substances m'amena à constater très nettement leur transformation rapide l'une dans l'autre. J'observai ce fait en les chauffant modérément, soit à l'air libre sur un bain de mercure, soit dans une étuve réglée à quelques degrés près.

Il me parut alors très intéressant de connaître les conditions de formation de chacun de ces corps qui, tous semblables au point de vue chimique, me parais-

saient jouir de propriétés cristallographiques très différentes. Je ne m'acheminai qu'à pas lents, vers le but que je suis heureux d'avoir atteint. Je cherchais à produire, à volonté, telle ou telle forme isomère, à les transformer l'une dans l'autre et à rendre le phénomène réversible.

Ce point très nettement établi, il me restait à résoudre la partie la plus délicate de la question : *établir les différences cristallographiques des trois formes.*

Pour arriver à ce but, je m'adressai à M. Offret, professeur de minéralogie à l'université de Lyon, qui se mit très obligeamment à ma disposition et ne cessa dès lors de collaborer à mes recherches, en y consacrant de nombreux loisirs. Ainsi secondé par ce cristallographe émérite, j'arrivai à la solution définitive et indiscutable du problème posé.

Je partagerai ce travail en deux parties :

Dans la première, j'indiquerai mon procédé pour obtenir des cristaux aussi beaux que possible et les conditions de stabilité de ces cristaux.

Dans la seconde, je donnerai la description cristallographique et optique comparée des trois di(nitro3-phényl)carbamides.

De plus, je désignerai dorénavant, pour la commodité du langage, mes trois formes cristallines par les lettres α , β , γ .

- α , cristaux jaunes ;
- β , aiguilles blanches ;
- γ , lamelles jaunes.

PREMIÈRE PARTIE

a) **Procédé de cristallisation des cristaux α et β .**

Appareil. — L'appareil qui m'a donné les meilleurs résultats, se compose :

D'un ballon à fond plat, de 250 cc., dont le col est coupé à 3 ou 4 cm. au-dessus de l'évasement. Ce ballon est muni de deux tubes de 7 mm. de diamètre; l'un par lequel arrive un courant d'air desséché par l'acide sulfurique et filtré par son passage à travers un tampon de coton hydrophile; l'autre, servant à la sortie.

L'appareil a été placé dans une étuve à bain d'huile réglée à quelques degrés près entre 75 et 30°.

Ce dispositif m'a permis de régler à la fois la température et la vitesse d'évaporation qui ont une grande influence sur l'obtention des formes cristallines α et β .

Préparation des solutions. — Qu'il s'agisse d'obtenir α ou β , la fabrication de la solution est la même.

On prend l'une quelconque des masses réactionnelles (obtenues par l'oxychlorure de carbone ou par le carbonate de phényle), ou des cristaux déjà formés, soit α , soit β , soit γ , ou un mélange des cristaux α , β , γ , et on en fait une dissolution saturée dans l'alcool à 95° C. bouillant.

Mode de cristallisation. — La solution précédente est mise à refroidir dans l'étuve réglée à la température voulue. L'égalité de température une fois obtenue, on filtre dans l'étuve même en recueillant la solution dans le ballon précédemment décrit, et on ensemente avec

des cristaux α ou β . On règle la vitesse du courant d'air à 80-85 bulles par minute. Quand les cristaux paraissent convenables, on les sépare par décantation. Les solutions mères servent à l'obtention des cristaux γ , comme il sera dit plus loin.

Un fait important se révèle immédiatement. Dans les limites de température indiquées (75 à 30°), quelle que soit la *forme* du corps dissous, α , β , ou γ , quelle que soit la *forme* du cristalensemencé, quelle que soit la vitesse d'évaporation, on obtient toujours à la fois α et β . L'élévation de la température fait augmenter la proportion des cristaux α , sa diminution fait augmenter celle des cristaux β .

La *forme* du cristalensemencé α ou β a pour effet d'accélérer la production et d'augmenter la proportion des cristaux de même nature que le cristalensemencé. L'apparition des cristaux de nature différente est seulement retardée, et la quantité produite est diminuée.

Par contre, les cristaux ainsi obtenus en dernier lieu et en petite quantité, sont généralement plus beaux que ceux du début, et on peut dire d'une façon générale, que *pour obtenir de beaux cristaux d'une espèce, il faut chercher à obtenir les autres.*

La vitesse d'évaporation ne doit pas dépasser la limite indiquée, sous peine de produire des cristallisations confuses.

L'évaporation à l'air libre, dans l'étuve, produit le même effet, et c'est pour ce motif que j'ai imaginé le petit dispositif précédemment décrit.

b) Procédé de cristallisation des cristaux γ .

Rien n'est plus facile que d'obtenir les cristaux γ . Il suffit de laisser évaporer à l'air libre, à la température du laboratoire (15°), des solutions alcooliques froides, saturées et filtrées, de cristaux quelconques, α , β ou γ .

Dans la pratique, j'ai employé les liqueurs mères des cristaux α et β . On n'obtient exclusivement, dans ces conditions, que des cristaux γ .

c) Conditions de stabilité des trois formes.

Les procédés que je viens de décrire sont ceux qui permettent d'obtenir les meilleures formes. Il me reste maintenant à signaler ce qui se passe dans des conditions différentes de celles que j'ai indiquées, et quelles sont les conditions de stabilité de ces trois formes.

La température de 15° est celle qui m'a fourni exclusivement des cristaux γ . Si on élève la température de quelques degrés seulement, quelques cristaux de la forme β apparaissent au milieu des cristaux γ . Vers 40° , γ disparaît complètement, mais en revanche, α apparaît, d'abord en petite quantité, puis en quantités croissantes, au fur et à mesure de l'élévation de la température.

On a vu que dans l'étuve je n'ai pas dépassé 75° , la solution alcoolique de di(métanitrophényl)carbamide bouillant à $80-81^{\circ}$. De plus, j'ai toujours opéré à température constante, avec des solutions

saturées à la température de l'étuve. Mais j'ai aussi opéré par refroidissement de la solution alcoolique, et alors, je n'ai eu qu'une véritable poussière cristalline, non susceptible d'étude.

Les conditions de la cristallisation sont les causes, et les seules causes qui influent sur la production de ces trois formes cristallines dont l'analyse montre l'identité absolue au point de vue chimique, et qui peuvent indéfiniment se transformer l'une dans l'autre, car, ainsi que je l'ai dit plus haut, on peut obtenir les cristaux α , β et γ par l'emploi d'une solution de n'importe quel produit initial. De plus, les faits signalés tendent à prouver que, tout au moins, au sein de l'alcool :

La forme γ est la forme stable à la température ordinaire.

La forme β est la forme stable à la température moyenne de 50° .

La forme α est la forme stable à une température supérieure.

Cette dernière remarque trouve sa confirmation dans les résultats obtenus lors de mes études sur la stabilité de ces cristaux, chauffés à l'air libre, sur un bain de mercure.

Vers 60° , les cristaux γ deviennent opaques puis blancs.

Vers 180° , les cristaux β deviennent opaques puis jaunes.

A 242° , les cristaux α fondent sans avoir été altérés au préalable, et c'est également à cette température que fondent les produits de transformation des cristaux β ou γ .

Je dois signaler également ici l'influence d'un milieu acide sur la nature des cristaux produits.

La substitution, comme dissolvant, à l'alcool à 95° C. d'acide acétique cristallisable, ou d'un mélange, à volumes égaux, d'alcool à 95° C. et d'acide acétique cristallisable, donne, par refroidissement, *uniquement des aiguilles blanches β* .

C'est à cette action des acides qu'il faut du reste attribuer la production d'une masse réactionnelle exclusivement blanche, dans l'emploi du procédé à l'oxychlorure de carbone, en tube scellé, qui dégage en effet de l'acide chlorhydrique.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES ET OPTIQUES

Je ne pouvais malheureusement songer à faire une étude complète, à la fois cristallographique et optique des trois formes cristallines précédemment signalées.

En raison de la très faible solubilité de ce corps dans les dissolvants habituels, et en particulier dans l'alcool à 95° C. (0^{gr}57 % à la température de 22 °), je n'ai pu réussir, tout au moins pour les cristaux β et γ , à leur donner une forme cristalline suffisamment complète. J'ai dû me borner, par suite, à déterminer un certain nombre de caractères, soit cristallographiques, soit optiques. Mais ces caractères absolument certains et très nettement établis suffisent, à mon avis, à prouver d'une manière irréfutable l'existence de trois formes distinctes, et c'est bien là le but que je me proposais d'atteindre.

FORME α .

a) Etude cristallographique.

Grâce aux précautions indiquées dans la première partie de ce travail, il m'a été possible, en opérant dans l'étuve réglée entre 55 et 60°, d'obtenir des cristaux assez nets de cette forme.

Ses propriétés optiques sont les suivantes; elles me sont communiquées par M. le professeur Offret :

Système cristallin : Monoclinique ;

Angles des axes z x : 126° 48' ;

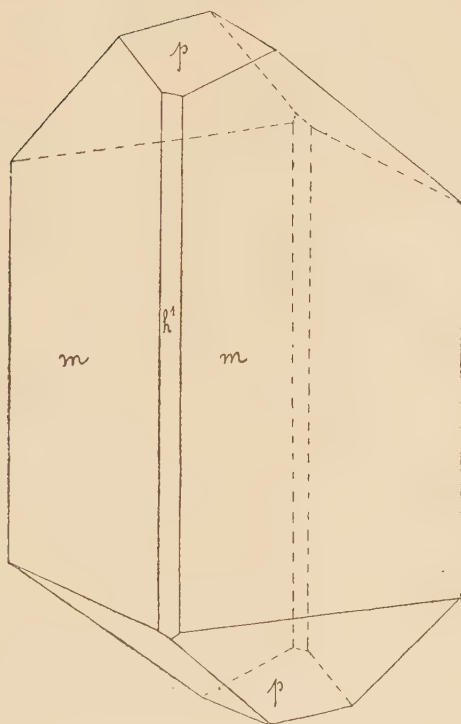
Paramètres des axes : $a = 0,971$; $b = 1$; $c = 1,116$;

Faces constatées. $\left\{ \begin{array}{llll} m. & h^1. & p. & b^1 b^{1/3} h^{1/2} \\ (110) & (100) & (001) & (\bar{2}12) \end{array} \right.$

ANGLES DES NORMALES AUX FACES

		Observé	Calculé
Zones principales	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 g^1 (100) (010) \\ p h^1 (001) (100) \end{array} \right\}$	$m \ h^1 (110) (100)$	39° 38' F ⁽¹⁾
		$m \ m (110) (\bar{1}10)$	100° 44' F ⁽¹⁾
		$p \ h^1 (001) (100)$	» 53° 12'
Zones secondaires	$\left\{ \begin{array}{l} \text{»} \\ \text{»} \\ \text{»} \end{array} \right\}$	$m, b^1 b^{1/3} h^{1/2} (110) (\bar{2}12)$	96° 25' F ⁽¹⁾
		$m, b^1 b^{1/3} h^{1/2} (\bar{1}10) (\bar{2}12)$	46° 30' F ⁽¹⁾
		$b^1 b^{1/3} h^{1/2}, b^1 b^{1/3} h^{1/2} (212) (2\bar{1}2)$	53° 26' F ⁽¹⁾

(¹) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.



Les cristaux de cette forme sont d'un beau jaune ambré ; leurs faces m (110) et m ($\bar{1}10$) et surtout la face p (001) qui est un clivage facile, donnent de bonnes images ; la face h^1 est très peu développée ; les faces $b^1 b^{1/3} h^{1/2}$ sont assez développées, mais donnent des images assez médiocres ; ce sont elles qui ont servi à définir le paramètre c ; elles ont été considérées comme situées à l'intersection des zones $m'a^2(\bar{1}10) (\bar{1}02)$ et $g^1a^1(010) (\bar{1}01)$.

Les cristaux ont une direction d'allongement assez marquée suivant l'arête du prisme. Les cristaux examinés avaient environ un millimètre de longueur.

b) Étude optique.

Les propriétés optiques de la forme α , que me communique également M. le professeur Offret, sont les suivantes :

Signe de la substance : Négatif.

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — La bissectrice de l'angle obtus des axes (n_g) est perpendiculaire au plan de symétrie g^1 (010). La bissectrice de l'angle aigu (n_p) est presque perpendiculaire à la face p (001) qui est en même temps un clivage facile. L'inclinaison faible, et qui n'a pas été mesurée, a lieu dans le sens du sommet o .

Constantes optiques. — La biréfringence de la face p (001) qui, en raison de l'orientation de cette face, est très approximativement égale à $n_g - n_m$, est de 0,069.

La face m (110) a l'une de ses deux directions d'extinction à 28° environ de la direction d'allongement, arête mm (110) ($\bar{1}10$) ; l'autre est très sensiblement parallèle à l'arête pm (001) (110).

L'angle des axes optiques n'a pas été mesuré. On s'est contenté d'en apprécier la valeur par l'examen, en lumière convergente, d'une lame de clivage p . Une semblable lame est presque perpendiculaire à la bissectrice n_p . Les foyers des lemniscates apparaissent au bord du champ de l'instrument (microscope Nachet, objectif n° 7 ; lentille Bertrand).

FORME β

La forme β se présente généralement en aiguilles à

contours déchiquetés, accolées entre elles en assez grand nombre. Elle se prête très mal à l'étude cristallographique. Aussi, avant d'entreprendre cette étude, ai-je multiplié les cristallisations, afin de me procurer des cristaux moins mauvais que ceux que j'avais pu obtenir au début. Je n'y ai réussi qu'à moitié, même en appliquant le procédé que j'ai indiqué plus haut.

Au sujet de l'étude de ces cristaux, M. le professeur Offret me communique la note suivante :

a) Étude cristallographique.

Ces cristaux sont des aiguilles aplaties, de 2 à 3 millimètres de longueur, de 0,2 à 0,3 millimètre de largeur et de 0,1 à 0,2 millimètre d'épaisseur. Au microscope, il est facile de constater que ces aiguilles possèdent parfois des faces terminales. Leur seul caractère mesurable est d'avoir une arête dans le plan d'aplatissement faisant avec la direction d'allongement un angle plan de 124° mesuré au microscope. Dans la zone d'allongement, on constate, au goniomètre, l'existence de plusieurs faces, probablement huit ; mais parmi ces huit faces, quatre sont tellement étroites, donnent des images tellement faibles, et par suite des pointés si défectueux, qu'il est préférable de ne pas donner les incidences, assez discordantes, qu'on a pu constater sur elles.

En revanche, on peut fixer avec une assez grande approximation, les positions relatives des quatre autres faces entre elles, ou plutôt de deux d'entre elles, car les deux autres sont opposées par le centre aux deux premières. Leur angle est, à quelques

minutes près, de $68^{\circ}15'$ ou $111^{\circ}45'$, suivant que l'on considère leur angle aigu ou leur angle obtus. On peut, de plus, constater que ces deux directions de faces sont en même temps les directions de deux plans de clivage; celui qui est parallèle à l'aplatissement est facile, mais l'autre, oblique au premier, est extrêmement facile, et cette extrême facilité est précisément la cause de l'allure déchiquetée des cristaux.

b) Etude optique.

La face d'aplatissement seule se prête aux mesures optiques.

En lumière polarisée parallèle, il est facile de constater que cette face donne une teinte grise de polarisation, à peine visible pendant la rotation.

Ce phénomène s'explique par l'observation en lumière convergente, qui permet de constater que la face est presque perpendiculaire à un axe optique d'un cristal à deux axes. On s'assure, de plus, que le plan des axes optiques est *perpendiculaire à l'allongement de l'aiguille*. Enfin l'observation des courbes isochromatiques, en lumière monochromatique, montre que l'une des bissectrices des axes optiques apparaît au bord du champ, du côté où se trouve l'angle dièdre obtus formé par la face d'aplatissement (clivage facile) et la face oblique (clivage très facile).

De cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

Propriétés cristallographiques.

Système cristallin : Monoclinique.

Faces constatées : p (001), h^1 (100).

Angle des normales aux faces : ph^1 (001) (100) ;
observé, $68^\circ 15'$.

Direction d'allongement : ph^1 (001) (100).

Face d'aplatissement : p (001).

Clivage facile : p (001).

Clivage très facile : h^1 (100).

Propriétés optiques.

Signe de la substance : Inconnu.

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — Le plan des axes est perpendiculaire à l'arête ph^1 (001) (100) et, par suite, l'axe n_m est perpendiculaire au plan de symétrie g^1 (010). Un axe optique est presque perpendiculaire à la face p (001) qui est en même temps un clivage facile.

FORME γ

Ces cristaux ont également été examinés par M. le professeur Offret dont voici la communication :

a) **Étude cristallographique.**

La forme γ se présente sous l'apparence de petites lamelles d'un beau jaune, d'aspect soyeux; ayant à peine 0,5 millimètre de longueur.

On constate au microscope qu'elles ont la forme de rectangles allongés, à contours nettement rectangulaires. Le plus souvent, elles sont empilées en assez grand nombre les unes sur les autres. Il est facile de s'assurer de plus, au microscope, que chacune d'elles se compose, en réalité, d'une série de feuillets. Un cli-

vage très facile doit exister certainement, parallèlement à la face d'aplatissement ; on en voit la preuve le long des contours de ces lamelles. Mais leur minceur extrême ne permet pas de tenter la réalisation d'un clivage.

On ne peut songer non plus à mesurer l'angle de la face d'aplatissement avec les faces limitant cette face, soit suivant l'allongement, soit transversalement. Non seulement la minceur de la lamelle, mais surtout sa structure feuilletée s'y opposent.

Les renseignements cristallographiques que l'on peut déterminer sur cette forme sont donc bien restreints.

b) Etude optique.

En lumière polarisée parallèle, on constate l'extinction des lamelles parallèlement à ses contours, et le signe *négatif* de la lamelle suivant sa direction d'allongement.

En lumière polarisée convergente, on constate que la lamelle est perpendiculaire au plan des axes optiques, la trace de celui-ci étant dirigée suivant la direction d'allongement de la lamelle ; l'axe n_m est, par suite, dirigé suivant le petit côté du rectangle. On voit, de plus, que le foyer d'une des lemniscates est au bord du champ et le centre près de l'autre bord.

Ces caractères sont d'accord avec l'hypothèse d'un cristal monoclinique aplati se clivant suivant p ou h^1 , et allongé suivant pg^1 (001) (010) ou h^1g . Ce cristal aurait, de plus, le plan des axes optiques en coïncidence avec le plan de symétrie g^1 (010).

Enfin, les lamelles sont polychroïques. On a :

Jaune clair, parallèlement à la direction d'allongement.

Jaune foncé, perpendiculairement à la direction d'allongement, c'est-à-dire suivant n_m .

COMPARAISON DES FORMES α , β , γ .

Il me reste à établir le fait capital de ce travail : l'incompatibilité des *trois* formes α , β , γ .

L'aspect extérieur, très différent, des trois formes est un indice, mais non une raison suffisante. Il pourrait se faire, en effet, que ces différents aspects résultent simplement du développement du même cristal suivant des directions différentes.

Il n'en est point ainsi.

Ces trois formes sont toutes les trois monocliniques, mais elles ne peuvent pas être considérées comme appartenant à une même forme monoclinique.

Comparons leurs propriétés :

	α	β	γ
Couleur.	jaune	blanche	jaune
Direction d'allongement.	$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$ph^1(001)(100)$	$\begin{cases} pg^1(001)(010) \text{ ou} \\ h^1g^1(100)(010) \end{cases}$
Face d'aplatissement.	néant	$p(001)$	$p(001)$ ou $h^1(100)$
Clivages.	$p(001)$	$p(001)$ et $h^1(100)$	$p(001)$
Plan de symétrie $g^1(010)$ perpend ^{re} à :	n_g	n_m	n_m
Clivage $p(001)$ presque perpend ^{re} à :	Bissectrice n_p de l'angle aigu des axes optiques.	Un axe optique	Bissectrice d'un angle formé par un axe optique et l'une des deux bissectrices des axes optiques.

Je n'ajoute pas de commentaires à ce tableau ; il est suffisamment démonstratif par lui-même.

CONCLUSIONS. — Ainsi donc, nous avons bien le droit de conclure à l'existence de trois formes distinctes de la di(métanitrophényl)carbamide :

L'une γ , stable seulement à la température ordinaire ;

L'autre β , stable jusque vers 180° ;

La troisième α , stable jusqu'à la température de fusion 242° .

Les deux premières formes se transforment, par la chaleur sèche, en la forme α , et le phénomène n'est pas réversible par refroidissement.

La dissolution dans l'alcool de l'une quelconque de ces trois formes permet, suivant les conditions, d'obtenir la forme souhaitée. Il y a donc réversibilité par dissolution.

Di(nitro5-méthyl4- phényl)carbamide

Ainsi que nous l'avons vu, la di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamide se présente également sous plusieurs aspects physiques différents.

Mon but aurait été de répéter sur ce corps intéressant le travail que j'avais entrepris sur la di(nitro3-phényl)carbamide. Malgré tous mes efforts, qui furent pourtant puissamment secondés par les conseils bienveillants de mes maîtres, je n'ai pu réussir, étant donné la très faible solubilité de cette substance dans tous ses dissolvants, à obtenir des cristaux assez volumineux et présentant une netteté suffisante pour qu'ils permettent une étude cristallographique et optique

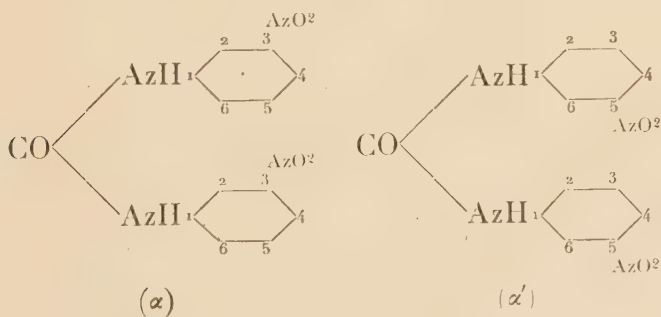
décélant entre eux des différences éclatantes et irréfutables.

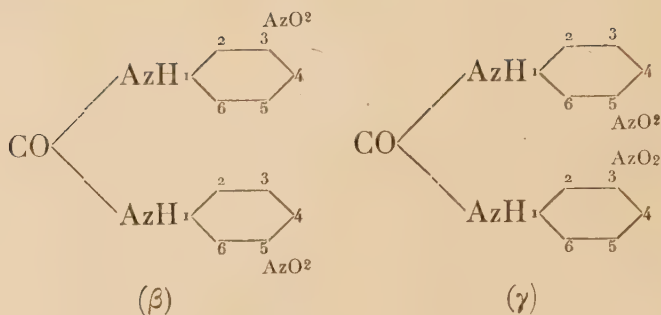
J'ai dû limiter mes recherches, dans cette voie, à ce que j'ai déjà rapporté à propos de la préparation et des propriétés de la di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamide. Cette étude est très incomplète, je le reconnais. Mais l'examen, au microscope, des lamelles blanches obtenues par cristallisation du produit brut dans l'acide acétique cristallisable, et des cristaux jaunes nettement prismatiques obtenus au sein de l'éther acétique, dans des conditions de cristallisation identiques, m'autorise à penser que ce corps, ainsi que la di(métanitrophényl)carbamide existe sous plusieurs états cristallographiques différents.

Il me resterait maintenant à expliquer ces phénomènes de polymorphisme dont je n'ai rencontré aucun exemple jusqu'alors.

Comme je n'ai pu nettement établir leur existence que pour les diphénylcarbamides méta-dinitrées, je dois limiter à ces dernières leur interprétation théorique.

A cet effet, considérons les quatre formules suivantes :





Leur examen attentif nous amène facilement à voir que α et α' sont identiques.

Le nombre des isomères possibles se réduit ainsi à trois, ce qu'atteste, en effet, l'expérience :

La *a-b-dinitro3-diphénylcarbamide*, représentée par la formule α ou par la formule α' .

La *a-mononitro3-b-mononitro5-diphénylcarbamide*, représentée par la formule β .

La *a-mononitro5-b-mononitro3-diphénylcarbamide*, représentée par la formule γ .

Ces idées spéculatives, pour être irréfutables, exigeraient une confirmation expérimentale s'appliquant à un plus grand nombre de corps de même nature. J'ai précisément, dans ce but, préparé toutes les carbamides étudiées dans le chapitre III. Dans certains cas, j'ai obtenu des résultats se rapprochant de ceux que m'a donnés la di(métanitrophényl)carbamide. J'ai ainsi observé, avec certaines carbamides, et pour un même corps, des différences d'aspect physique et de coloration variant avec la nature du dissolvant employé et la vitesse de la cristallisation. Mais la faiblesse de la solubilité de ces substances dans les dissolvants habi-

tuels, m'a été défavorable, en général, pour l'obtention de beaux cristaux. Je n'avais à ma disposition, le plus souvent, que des corps microscopiques, mal cristallisés, incapables d'être soumis à un examen cristallographique ou optique approfondi.

Je reconnais donc volontiers que cette étude, entreprise dans le but de démontrer l'existence d'un nouveau cas d'isomérisie toute spéciale dans la fonction carbamide, est incomplète ; c'est pour cette raison d'ailleurs, que je ne m'appesantis pas sur son interprétation théorique ; mais elle permet néanmoins de présumer que les phénomènes de polymorphisme que j'ai rencontrés avec la diphényl- et avec la diparatolyl-carbamide métadinitrées existent pour toutes les carbamides aromatiques, symétriques, ortho- et métadisubstituées. S'ils ne nous tombent pas sous les sens, pour chacun de ces corps, ce n'est pas nécessairement parce qu'ils n'existent pas, c'est plutôt, je le crois, parce que les conditions dans lesquelles ils se produisent nous échappent.

CONCLUSIONS

1° La solution d'oxychlorure de carbone à 20 % dans le toluène, agit sur les monamines aromatiques simples ou substituées de deux façons très nettement différentes, suivant les conditions réactionnelles.

a) Si l'on opère à la pression ordinaire, en présence d'un excès de la solution toluénique d'oxychlorure de carbone par rapport à l'amine et en s'assujettissant strictement aux indications que j'ai indiquées, il se forme d'abord le chlorhydrate de l'amine, puis la carbimide correspondante.

J'ai ainsi obtenu les corps suivants, pour la plupart inconnus¹.

Carbimides.

- 1) chloro2-phénylcarbimide.
- 2) chloro3-phénylcarbimide.
- 3) chloro4-phénylcarbimide.
- 4) iodo4-phénylcarbimide.
- 5) méthoxy4-phénylcarbimide.
- 6) nitro2-phénylcarbimide (connue).

¹ J'ai aussi préparé les carbamates éthyliques correspondant à chacune de ces carbimides et dont la plupart sont également inconnus.

- 7) nitro3-phénylcarbimide (connue).
- 8) nitro4-phénylcarbimide (connue).
- 9) nitro6-méthyl4-phénylcarbimide.
- 10) nitro4-méthyl6-phénylcarbimide.
- 11) nitro3-méthyl6-phénylcarbimide.
- 12) nitro5-méthyl4-phénylcarbimide.
- 13) nitro2-diméthyl4.6-phénylcarbimide.
- 14) nitro3-diméthyl4.6-phénylcarbimide.
- 15) α -naphtylcarbimide (connue).
- 16) β -naphtylcarbimide.

b) Si l'on opère sous pression et en présence d'un excès d'amine par rapport à l'oxychlorure de carbone, on obtient constamment la carbamide correspondante. Les corps suivants, presque tous nouveaux, ont été ainsi préparés¹ :

Carbamides.

- 1) di(chloro2-phényl)carbamide.
- 2) di(chloro3-phényl)carbamide.
- 3) di(chloro4-phényl)carbamide (connue).
- 4) di(bromo2-phényl)carbamide.
- 5) di(bromo3-phényl)carbamide.
- 6) di(bromo4-phényl)carbamide (connue).
- 7) di(iodo4-phényl)carbamide.
- 8) di(nitro2-phényl)carbamide.
- 9) di(nitro3-phényl)carbamide.
- 10) di(nitro4-phényl)carbamide (connue).
- 11) di(nitro4-méthyl6-phényl)carbamide.
- 12) di(nitro6-méthyl4-phényl)carbamide.
- 13) di(nitro3-méthyl6-phényl)carbamide.

¹ J'ai aussi préparé les aminocarbamides, et leurs dérivés stanniques que les nitrocarbamides énumérées ici sont susceptibles d'engendrer par réduction.

- 14) di(nitro5-méthyl4-phényl)carbamide.
- 15) di(nitro2-diméthyl4.6-phényl)carbamide.
- 16) di(nitro3-diméthyl4.6-phényl)carbamide.
- 17) α -dinaphtylcarbamide (connue).
- 18) β -dinaphtylcarbamide.

2° Dans la préparation des carbamides précédentes, les amines aromatiques nitrées où les deux groupements (AzO^2) et (AzH^2) occupent, dans les formules, la position *ortho*, l'un par rapport à l'autre, de même que la paraïodaniline, ne réagissent pas sur le carbonate de phényle.

3° Les points de fusion des carbamides *ortho-aminiées* sont supérieurs à ceux des carbamides *ortho-nitrées* correspondantes. Ce phénomène est l'inverse de celui qui se passe dans la série *méta*, dans la série *para* et dans la généralité des autres cas.

4° Les di(aminophényl)carbamides symétriques donnent, avec le chlorure stanneux, des combinaisons moléculaires nettement définies.

5° Les di(aminotolyl)carbamides symétriques ne donnent pas de combinaisons stanniques.

6° Dans la production des diphénylcarbamides métadinitrées isomères, il faut, pour obtenir les cristaux le plus beaux possible d'une espèce, ensemercer la solution avec un cristal de l'autre espèce qui peut se former simultanément avec la première.

Dans ces conditions, en effet, les premiers cristaux qui se forment, et qui sont semblables au cristal d'ensemencement, se déposent rapidement et constituent un magma solide où les cristaux s'enchevêtrent les uns les autres. Par contre, les cristaux de nature différente

de celle du cristal d'ensemencement, et qui prennent naissance vers la fin de la cristallisation, sont les seuls qui, par la netteté de leurs formes, nous aient permis d'en faire une étude cristallographique et optique approfondie.

7° La di(métanitrophényl)carbamide symétrique se présente sous trois formes cristallographiques très nettement différentes, facilement transformables l'une dans l'autre, et présentant une identité absolue de composition chimique.

HENRI VITTENET.

TABLE

INTRODUCTION	5
CHAPITRE PREMIER. — CARBIMIDES OU ÉTHERS ISOCYAN- NIQUES DE LA SÉRIE AROMATIQUE	
Préparation des carbimides aromatiques	10
Historique des anciens procédés de préparation des carbimides aromatiques.	12
Chlorophénylcarbimides	20
Nitrophénylcarbimides	24
Nitrotolylcarbimides	26
Nitroxylylcarbimides	28
Naphtylcarbimides	33
CHAPITRE II. — ÉTHERS DES ACIDES PHÉNYLCARBAMIQUES SUBSTITUÉS ET DE LEURS HOMOLOGUES.	
Méthode générale de préparation	39
Chlorophénylcarbammates d'éthyle	40
Nitrophénylcarbammates d'éthyle	44
Nitrotolyl et nitroxylylcarbammates d'éthyle	46
Naphtylcarbammates d'éthyle	50
CHAPITRE III. — CARBAMIDES AROMATIQUES SYMÉTRI- QUES, SIMPLES ET SUBSTITUÉES.	
1° Méthode de préparation basée sur l'emploi de l'oxychlorure de carbone	55
2° Méthode de préparation basée sur l'emploi du car- bonate de phényle	56

3 ^e Méthode de préparation à partir des carbimides	57
Di(chlorophényl)carbamides	57
Di(bromophényl)carbamides	60
Di(nitrophényl) et di(aminophényl)carbamides	64
Di(nitrotolyl) et di(aminotolyl)carbamides	84
Di(nitroxylyl)carbamides	100
Dinaphtylcarbamides	103

CHAPITRE IV. — SUR UN NOUVEAU CAS D'ISOMÉRIE DANS

LA SÉRIE *méta* DES NITROCARBAMIDES AROMATIQUES

SYMÉTRIQUES 105

Première partie.

a) Procédé de cristallisation des cristaux α et β	107
b) Procédé de cristallisation des cristaux γ	109
c) Conditions de stabilité des trois formes	109

Deuxième partie.

Etudes cristallographiques et optiques	111
--	-----

Forme α :

a) Étude cristallographique	112
b) Étude optique	114

Forme β :

a) Étude cristallographique	115
b) Étude optique	116

Forme γ :

a) Étude cristallographique	117
b) Étude optique	118

Comparaison des formes α , β , γ	119
--	-----

CONCLUSIONS	125
-----------------------	-----

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Principe de Carnot-Clausius.
Température absolue.
Théorème de Clausius.

Vu et approuvé :

Paris, le 29 janvier 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX

Vu et Permis d'imprimer :

Paris, le 29 janvier 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD

